

**CALORIMETRIA DIFERENCIAL DEL SISTEMA DE POLIMERIZACION  
ESTIRENO-DIVINIL BENCENO.**

**ROSAMERY DEL CARMEN CHARRIS SESIN  
GENUBATH DEL JESUS ROA ESCALANTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

**CALORIMETRIA DIFERENCIAL DEL SISTEMA DE POLIMERIZACION  
ESTIRENO-DIVINIL BENCENO.**

Trabajo presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Ingeniero Químico PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Polímeros UIS.

Ingeniero Luis Enrique Fuentes por confiar en nosotros y permitirnos trabajar con él.

Profesor Álvaro Ramírez García, director de este proyecto.

Luis Eduardo Carreño, Wilson Eduardo Carreño, Guillermo Acero, auxiliares de la Escuela de Ingeniería Química.

A quienes nos antecedieron en el Grupo de Polímeros UIS.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química, a Colciencias y a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron o hicieron parte de este proyecto.

## DEDICATORIA

*A mis padres: Herlinda y Genubath, por su inagotable aliento y apoyo. A mi hermano Gino, modelo de lucha y de paciencia. A mi familia que siempre ha visto en mí lo mejor.*

*A nuestro Director, Dr. Álvaro Ramírez por ser luz, consejero y motivador en los momentos de dificultades académicas.*

*A Ginna Paola por su infinita comprensión durante mi último trayecto en la universidad.*

*A “Rosemary” mi compañera, cómplice y amiga. A quienes de una u otra forma influyeron en la persona que soy y el ingeniero que seré.*

*Al ingeniero supremo del universo, a quien todo le debo y que siempre me ha acompañado.*

*Genubath*

## DEDICATORIA

*A quienes hicieron posible que este sueño se convirtiera en realidad, a Dios, a mis padres Ismael y Rosita, a mis hermanos Nathan, Karin y Yuri quienes me ofrecieron siempre su apoyo incondicional y me guiaron por el mejor camino, por supuesto también a los que me llenaron de recuerdos memorables mis amigos Alejandro, Genubath, Carolina, Andrea, Silvia ... además de mis compañeros de selección.*

*Rosme*

## TABLA DE CONTENIDO.

1. INTRODUCCION	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GENERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. MATERIALES Y PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)	16
3.2 POLIESTIRENO	17
3.3 INICIADOR	18
3.4 MECANISMOS DE INICIACIÓN EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION	19
3.4.1 Descomposición Térmica del iniciador.	19
3.4.2 Descomposición Química del iniciador (Iniciación REDOX)	19
3.4.3 Iniciación Térmica Pura	19
3.5 MATERIALES Y REACTIVOS	20
3.5.1 Reactivos	20
3.5.2 Equipos	20
3.6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	21
3.6.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.6.1.1 Lavado del estireno	22
3.6.1.2 Prepolimerización	22
3.6.1.3 Termogramas DSC	23
3.6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	23
4. RESULTADOS Y ANALISIS	26
4.1 PRIMERA HIPÓTESIS	26
4.1.1 Termograma Del Peroxido De Benzoilo (Iniciador).	27
4.1.2 Termograma De Estireno Con Peroxido De Benzoilo Prepolimerizado.	29

4.1.3 Termograma De Di-Vinilbenceno Con Iniciador.	29
4.2 SEGUNDA HIPOTESIS	32
4.2.1 Discusión Sobre El Primer Pico Exotérmico.	32
4.2.2 Discusión Sobre El Segundo Pico Exotérmico	33
4.2.3 Influencia Del DVB.	34
4.2.4 Transición Vítre. Tg.	35
5. CONCLUSIONES	37
6. RECOMENDACIONES	38
7. BIBLIOGRAFIA	39

## LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Variables del diseño experimental.	24
Tabla 2. Malla Experimental	24

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10	16
Figura 3. Reacción de Descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo.	19
Figura 4. Iniciación Térmica Pura del Estireno	20
Figura 5. Diagrama de Flujos de la Metodología Experimental.	21
Figura 6. Termograma del sistema S-DVB-BP (S-0.7%-2%)	26
Figura 7. Termograma de Peroxido de Benzoilo .	27
Figura 8. Termograma de Peroxido de Benzoilo corrida 2.	28
Figura 9. Termograma S-BP (S- 1%).	29
Figura 10. Termograma DVB-BP(DVB-1%)..	30
Figura 11. Termograma DSC Proceso de Fusión BP	31
Figura 12. Termogramas DSC de Estireno sin BP.	31
Figura 13. Termogramas DSC para el curado de estireno con 1% de BP y diferentes concentraciones de DVB.	33
Figura 14. Termograma DSC para el curado de Estireno sin DVB y Homopolimerización Térmica del DVB	34
Figura 15. Termograma DSC transicion vitrea S-BP.	36
Figura 16. Termograma DSC transicion vitrea S-DVB-BP.	36

## LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. Termogramas DSC	42
ANEXO B. PRUEBAS DE PÉRDIDAS DE PESO EN EL TGA	57
ANEXO C. PREPACION DE MUESTRAS DSC	60

## RESUMEN

### TITULO

**CALORIMETRIA DIFERENCIAL DEL SISTEMA DE POLIMERIZACION ESTIRENO - DIVINIL BENCENO\***

### AUTORES

**ROSAMERY DEL C. CHARRIS SESIN  
GENUBATH DEL J. ROA ESCALANTE\*\***

### PALABRAS CLAVES

Estireno, Divinilbenzeno, Polimerización, Entrecruzado, Calorimetría, DSC, Termogramas, Reacción, Exotérmico, Transición vítrea.

### CONTENIDO

En el presente trabajo se estudió la reacción de polimerización de estireno (S) entrecruzado con divinilbenzeno (DVB), empleando Calorimetría de Barrido Diferencial DSC. Se empleo peroxido de benzoilo (BP) como iniciador de la reacción. Se siguió una metodología experimental que permitiera caracterizar los termogramas obtenidos por DSC, con el objetivo de identificar a que correspondía cada fenómeno observado.

Para reducir las perdidas de material por volatilización del estireno se fijo un procedimiento de prepolimerización isotérmica a 80° C. durante 20 minutos. Fueron realizados dos grupos de pruebas de curado. Los termogramas pertenecientes al primer grupo de pruebas se caracterizaron por tres picos: un primer pico endotérmico, el segundo y tercero exotérmicos, generándose entonces una primera hipótesis, que intento asociar a cada pico un proceso reactivo. Sin embargo la inconsistente aparición del pico endotérmico condujo a la realización de un segundo grupo de pruebas, en el cual se fijo la cantidad S y BP mientras variaba la cantidad de DVB. En éste segundo grupo de pruebas el pico endotérmico se mantuvo ausente, hecho que derrumbó la primera hipótesis propiciando una segunda hipótesis, de la cual se obtuvieron resultados convincentes.

Se hizo necesario el estudio de diferentes medios de iniciación en las reacciones de polimerización, puesto que se observo que este factor es determinante en el comportamiento del sistema e influye directamente en la aparición de los picos exotérmicos de los termogramas.

Finalmente se asocio el primer pico a la polimerización del estireno entrecruzado con DVB iniciada por la descomposición térmica del BP, el segundo se atribuyo a la homopolimerización térmica del estireno remanente, mientras sobre el pico endotérmico no se concluyo. Al polímero obtenido se le practicaron pruebas encaminadas a comprobar la temperatura de transición vítrea, con las cuales se ratifico el entrecruzamiento.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director Álvaro Ramírez García

## SUMMARY

**TITLE**  
**DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) OF STYRENE-DIVINYLBENZENE SYSTEM CURING\***

**AUTHORS**  
**ROSAMERY DEL C. CHARRIS SESIN**  
**GENUBATH DE J. ROA ESCALANTE\*\***

### KEY WORDS

Styrene, Divinylbenzene, Curing, Crosslinking, Diferential Calorimetry, DSC, Thermograms, Reaction, Exothermic, Glass transition.

### ABSTRACT

Styrene/Divinylbenzene crosslinking system polymerization reaction was studied using Diferential Scanning Calorimetry. Benzoil Peroxide (BP) was chosen like reaction initiator. An experimental methodology that allowed to characterize thermograms obtained by DSC was followed, with the objective to identify to that, each observed phenomenon, corresponded.

In order to reduce lost of material by styrene volatilization, an isothermal procedure of precuring to 80° C. during 20 minutes was fixed. Two groups of curing tests were made. Thermograms pertaining to the first group of tests were characterized by three peaks: a first endothermic one, the second and third exothermics, being generated a first hypothesis, that then attempt to associate, to each peak, a reactive process. Nevertheless the inconsistent appearance of the endothermic peak lead to the accomplishment of a second group of tests, in which fixed amount of S and BP while it varied amount of DVB. In this one second group of tests, the endothermic peak stayed absent, fact that collapsed the first hypothesis causing a second hypothesis, of which of obtained convincing results.

The study of different initiation ways in the curing reactions became necessary, since was observed this is determining factor in the behavior of system and influences directly in the appearance of exothermic peaks of thermograms.

Finally was associated the first peak to the S/DVB crosslinking curing initiated by the thermal decomposition of BP, the second one was attribute to the S thermal polymerization of surplus, while on the endothermic peak do not conclude. Obtained polymer was practiced tests directed to verify the glass temperature, wich the crosslinked was ratify.

---

\* Project of grade

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineerings, Chemical Engineering Studies Department, Head of the Project. Ph D. Álvaro Ramirez García

## 1. INTRODUCCION

El objeto de este trabajo es el estudio de los termogramas del sistema de reacción estireno (S)-divinilbenceno (DVB)-peroxido de benzoilo (BP), en el que el DVB se empleó como agente entrecruzante y el peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción de polimerización del estireno. Los termogramas del sistema completo: monómero, iniciador y agente entrecruzante, resultaron más complejos de lo esperado; un pico endotérmico, un pico exotérmico y un segundo pico exotérmico u hombro fueron las características predominantes.

Se propuso entonces caracterizar cada uno de los picos, el proceso consistió en formular hipótesis, proponer experimentos, analizar y discernir, sobre los resultados obtenidos, a que correspondió cada pico. Para ese fin se realizaron termogramas con uno, dos o tres de los componentes del sistema. Se realizaron pruebas adicionales para evaluar la hipótesis formulada. Finalmente las pruebas adicionales demostraron que la hipótesis inicial, la cual atribuyó procesos reactivos a cada manifestación de cambio de energía en el sistema, presentaba fallas, razón que nos movió a buscar nuevas explicaciones dejando esto como resultado la observación mas concienzuda del sistema y generando así la formulación y afirmación de una nueva y mas sólida hipótesis. Fue entonces cuando se propusieron explicaciones concluyentes de los procesos reactivos observados.

En el capítulo segundo se hace una breve reseña acerca del Calorímetro Diferencial, los materiales, reactivos, iniciación en las reacciones de polimerización y los procedimientos utilizados en todas las etapas del trabajo.

En el capítulo tercero se presentan los resultados obtenidos y su análisis.

En el capítulo cuarto se presentan las conclusiones y recomendaciones generadas por esta investigación.

Este proyecto de grado hace parte de la propuesta de investigación aprobada por COLCIENCIAS: “Preparación y evaluación de nuevos materiales poliméricos tipo IPN, a partir de aceite de higuera modificada, estireno y almidón de yuca” en el cual trabaja el Grupo de Investigación en Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar y caracterizar los termogramas del sistema de polimerización estireno-divinilbenceno-peroxido de benzoilo empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar y caracterizar cada uno de los fenómenos observados en los termogramas del sistema, cuya manifestación haya sido un pico de naturaleza endo o exotérmica.
- Discernir a qué proceso reactivo corresponde cada pico que se observe en los termogramas del sistema.
- Sentar las bases para un análisis posterior que genere un modelo cinético del sistema, a partir de los datos experimentales obtenidos.

### 3. MATERIALES Y PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

Siempre que un material es sometido a un cambio en estado físico, tal como fusión, evaporación, transición entre estados cristalinos, o cada vez que reaccione químicamente, ocurrirá una liberación o absorción de calor. La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica termoanalítica que mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material y una referencia inerte.

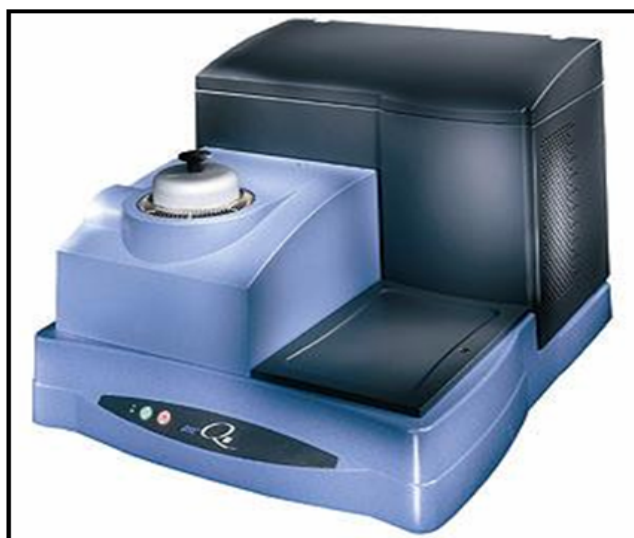


Figura 1. Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10

El instrumento DSC Q10 trabaja con un controlador y un software asociado, que provee la interfase grafica usuario-maquina además de permitir la construcción de

sistemas de análisis térmico. El instrumento opera en un intervalo de temperaturas de 25 °C a 550 °C en ausencia de equipos de refrigeración.

Facilidades que ofrece el software:

1. Propicia la interacción operador e instrumento de análisis.
2. Permite almacenar los datos experimentales obtenidos en las corridas.
3. Ejecuta programas de análisis de datos.
4. Facilita el análisis de resultados.

### 3.2 POLIESTIRENO

El poliestireno es una resina termoplástica sintética; fue obtenido por primera vez en Alemania por la I.G. Faberindustrie, en el año 1930. Es un sólido vítreo por debajo de 100 °C; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas. El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno.

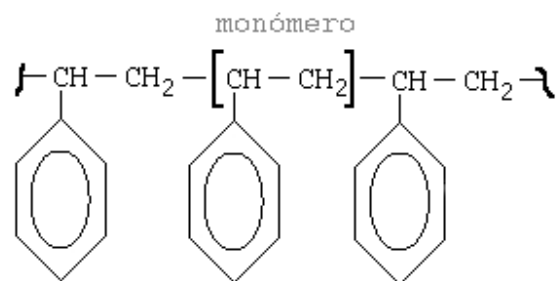


Figura 2. Estructura general del Poliestireno

El poliestireno es un material de baja densidad, buena resistencia, mecánica, térmica, y eléctrica; moderada resistencia al ataque químico y buena elasticidad.

Una de las formas de modificar las propiedades de los polímeros es emplear agentes entrecruzantes, estos generan puntos de entrecruzamientos y de ramificación, es decir uniones reales de conexión entre dos o más segmentos de la

misma o de diferentes cadenas, estas proporcionan estabilidad de la red tridimensional del polímero; el agente entrecruzante puede presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces de hidrógeno, Van der Waals o interacciones hidrófobas.

Para aumentar la velocidad de polimerización del estireno se requiere la presencia de un iniciador.

### **3.3 INICIADOR**

En las reacciones de polimerización, se utilizan, habitualmente, peróxidos orgánicos que, en su descomposición, generan radicales libres que inician el proceso reactivo. Estos peróxidos se consumen durante la polimerización. Existen pruebas de que las porciones residuales de los radicales libres provenientes de los peróxidos aparecen en el retículo del termoestable formado. Es por esto que se les llama iniciadores.

Existen múltiples peróxidos que se pueden utilizar en la iniciación de la polimerización del estireno. Los más utilizados para el curado de resinas poliméricas son: el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de ciclohexanona, algunos hidroperóxidos y el peróxido de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado y el empleado en este trabajo.

La reacción de descomposición térmica o de generación de radicales libres característica del peróxido de benzoilo se muestra en la figura 3.

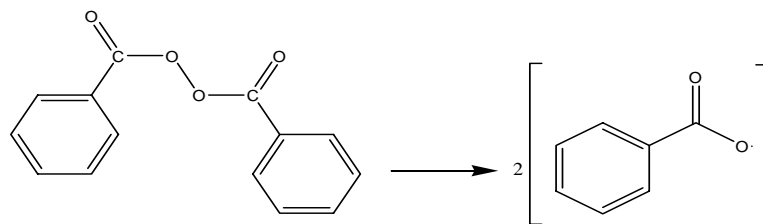


Figura 3. Reacción de Descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo.

### 3.4 MECANISMOS DE INICIACIÓN EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION

#### 3.4.1 Descomposición Térmica del iniciador.

La iniciación en las polimerizaciones radicalarias esta formada por dos etapas, en la primera se forma un radical libre y en la segunda este se adiciona al grupo reactivo. En la mayoría de estas polimerizaciones, la segunda etapa transcurre mas rápidamente que la primera. Esto quiere decir que la homólisis es la etapa determinante de la iniciación y que, una vez formados los radicales libres del iniciador, la reacción de estos con el monómero o prepolímero es prácticamente instantánea. Sucede a temperaturas menores a 150° C.

#### 3.4.2 Descomposición Química del iniciador (Iniciación REDOX)

En estos procesos se emplean reacciones de oxidación-reducción que producen radicales libres que posteriormente son utilizados como iniciadores de polimerización. Generalmente, intervienen dos especies químicas, el iniciador, fuente de radicales libres, y el promotor o activador. El iniciador actúa como agente oxidante y por tanto, se reduce durante el proceso reactivo. El promotor de reductor y, por tanto, se oxida durante el proceso de REDOX, reduciendo el iniciador con la formación de radicales libres. Sucede a temperaturas moderadas de 0 a 50° C.

#### 3.4.3 Iniciación Térmica Pura

Algunos monómeros pueden polimerizar por calentamiento, en ausencia aparente de sistema catalítico. La polimerización autoiniciada es mucho más lenta que la polimerización iniciada por descomposición térmica de un iniciador. Para el caso del estireno, el mecanismo de autoiniciación ha sido perfectamente establecido por diferentes autores como se muestra en la Figura 4.

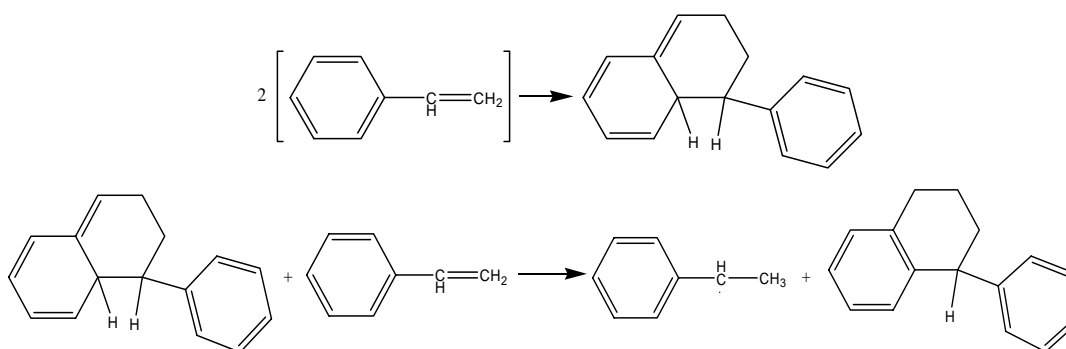


Figura 4. Iniciación Térmica Pura del Estireno

### 3.5 MATERIALES Y REACTIVOS

#### 3.5.1 Reactivos

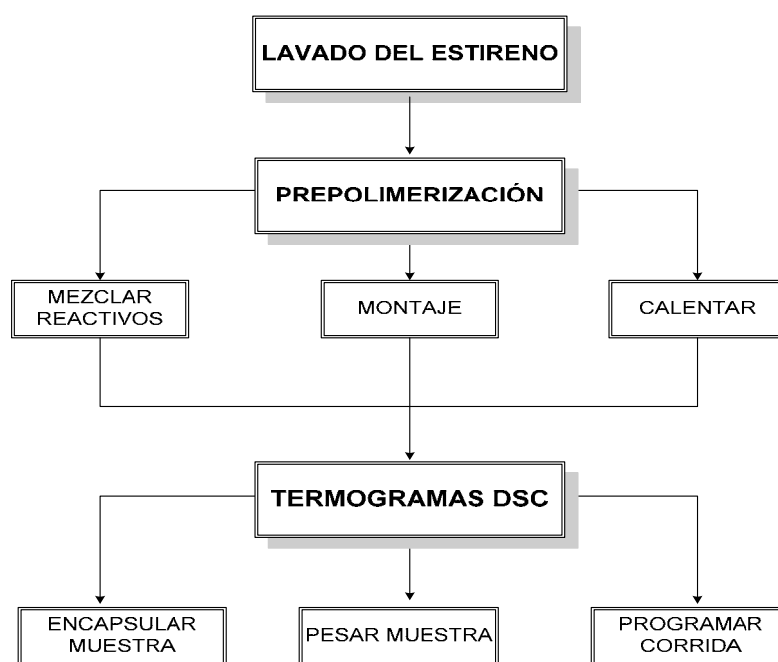
- ✓ Estireno monómero: Marca Merk. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- ✓ DVB (Divinyl benceno): Marca Merk. Grado de reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- ✓ BP (Peróxido de benzoilo): Marca Merk. Grado de reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda. Bucaramanga.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Hidróxido de sodio: Marca Merk. Distribuido por Arquilab Ltda. Bucaramanga.
- ✓ Sulfato de sodio anhidro: Marca Carlo Erba. Distribuido por Arquilab Ltda.

#### 3.5.2 Equipos

- ✓ Mufla. Marca Memmert.
- ✓ Placa de calentamiento. Marca Thermolyne, MLW y marca IKA.
- ✓ Calorímetro (DSC): Marca TA Instruments Modelo Q10.
- ✓ Rotóevaporador. Marca Büchi. R-200.
- ✓ Balanza digital. Marca OHAUS.
- ✓ Agitadores magnéticos.
- ✓ Balanza termogravimétrica TGA. Marca TA Instruments.

### 3.6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En general podemos representar la metodología utilizada con el siguiente diagrama de flujos.



**Figura 5. Diagrama de Flujos de la Metodología Experimental.**

### **3.6.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **3.6.1.1 Lavado del estireno<sup>1</sup>**

El estireno polimeriza al ser expuesto a la luz o a un incremento de temperatura; por esta razón, al monómero se le agrega un inhibidor de la polimerización, terbutilcatecol o algún otro tipo de quinona, para facilitar su transporte y comercialización. Bajo esta condición, es necesario retirar el inhibidor antes de proceder a la polimerización.

El lavado se hace con una solución de hidróxido de sodio al 10% hasta obtener dos fases, una pesada básica y una liviana, que corresponde al estireno, esta última se lava con agua destilada con el fin de quitar el NaOH remanente, proceso que se repite hasta obtener un estireno neutro. El agua presente en el estireno se separa mediante rotoevaporación al vacío y finalmente el estireno se deja en presencia de sulfato de sodio anhidro para eliminar las trazas de agua remanentes.

#### **3.6.1.2 Prepolimerización**

Inicialmente se preparó la mezcla polimerizante y se llenó la cápsula para hacer el barrido en el calorímetro diferencial. Al someter las muestras a calentamiento en el calorímetro se observó una gran pérdida de peso, así que se presumió la posible evaporación del monómero. Las pruebas preliminares consistieron entonces, en hacer una prepolimerización de las muestras, con el fin de cargar las cápsulas del calorímetro con una mezcla de la que eventualmente no se tuvieran pérdidas de peso. Para esto fue necesario conocer un tiempo mínimo de prepolimerización, el cual se determinó escogiendo arbitrariamente tiempos de 5%, 10% y 20% del tiempo de reacción, que corresponden a 20, 40 y 80 minutos respectivamente. Asimismo la temperatura de prepolimerización se fijó en 80°C de acuerdo con lo

---

<sup>1</sup> Procedimiento de Lavado de Estireno tesis SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS DE POLIMERO SIMULTÁNEAMENTE FORMADAS (SIN) A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO Y ESTIRENO.

observado en Vivaldo-Lima, *et al* (1998). Después de realizar la prepolimerización observamos dos cambios: en primer lugar, la aparición de los picos en los termogramas, y por último, las pérdidas por evaporación se redujeron considerablemente. Pruebas adicionales de termogravimetría indican que eventualmente ocurrió una reducción en el volumen de muestra evaporado (Anexo B. Pruebas en TGA).

Se fijó un proceso de Prepolimerización en la secuencia experimental que consistió siempre en someter el sistema S-DVB-BP a un baño de 80° C durante un periodo de 20 minutos. Los pasos seguidos se detallan a continuación:

1. Pesar las sustancias.
2. Agitar manualmente el tubo de ensayo hasta conseguir que los reactivos se mezclen completamente.
3. Sumergir los tubos de ensayo en un baño maría de agua, agitado magnéticamente, a temperatura constante de 80° C.
4. Transcurrido 20 minutos sacar las muestras y colocarlas inmediatamente en un vaso precipitado que contenga agua y hielo, con el fin de detener la reacción.

### **3.6.1.3 Termogramas DSC**

#### **3.6.1.3.1 Montaje muestras DSC**

Posterior a la prepolimerización se llena la cápsula de muestra según el procedimiento descrito en el manual de equipo (Anexo C). Una vez encapsuladas las muestras se procede a montarlas en el DSC, programando el método de la corrida de la cual se obtienen los termogramas, “objetos” de estudio en el presente trabajo.

### **3.6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL**

El diseño de la red experimental utilizado fue del tipo factorial  $2^k$ . Teniendo en cuenta nuestro sistema de estudios S-DVB-BP y la metodología usada para realizar las pruebas observamos la presencia de tres factores o variables, a los cuales se asignaron dos niveles cuantitativos, resultando así un Diseño experimental factorial  $2^3$ , para una malla de ocho experimentos los cuales se repitieron. Las variables fueron: Concentración de Iniciador, Concentración de DVB y la velocidad de calentamiento.

En la siguiente tabla observaremos las variables y sus respectivos niveles cuantitativos.

<b>VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO</b>	5.0 ° C/min
	10.0 C/min
<b>CONCENTRACION DE INICIADOR</b>	1.0% p/p
	2.0% p/p
<b>CONCENTRACION DE DVB</b>	0.7% p/p
	1.4% p/p

Tabla 1. Variables del diseño experimental.

Los experimentos fueron repetidos y resulto una matriz experimental de diez y seis (16) experimentos, los cuales se agruparon y nombraron según la siguiente tabla:

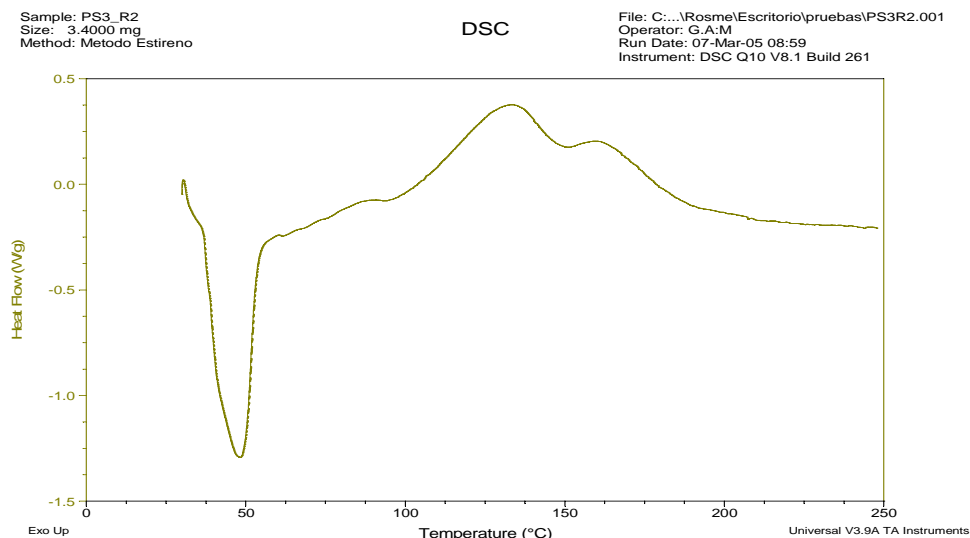
			<b>Velocidad de calentamiento</b>			
			<b>5 °C/min</b>		<b>10 °C/min</b>	
<b>R1</b>	<b>Concentración Iniciador</b>		<b>2%</b>	<b>1%</b>	<b>2%</b>	<b>1%</b>
	<b>Concentración DVB/S</b>	<b>1.4</b>	Exp. 1	Exp. 3	Exp. 1_10	Exp. 3_10
		<b>0.7</b>	Exp. 2	Exp. 4	Exp. 2_10	Exp. 4_10
<b>R2</b>	<b>Concentración Iniciador</b>		<b>2%</b>	<b>1%</b>	<b>2%</b>	<b>1%</b>
	<b>Concentración DVB/S</b>	<b>1.4</b>	Exp.1R2	Exp. 3R2	Exp. 1_10R2	Exp. 3_10R2
		<b>0.7</b>	Exp.2R2	Exp. 4R2	Exp. 2_10R2	Exp. 4_10R2

Tabla 2. Malla Experimental

Adicionalmente se realizaron pruebas experimentales encaminadas a comprobar o abatir el comportamiento del sistema observado durante la fase experimental inicial.

## 4. RESULTADOS Y ANALISIS

La Figura 6, muestra un termograma del sistema de polimerización S-DVB-BP. Se observan un pico endotérmico en el intervalo de temperatura entre 30°C y 80°C; un pico exotérmico entre 80°C - 150°C, una inflexión alrededor de 130°C y un hombro alrededor de los 150°C - 180°C. A primera vista es un termograma complejo, difícil de interpretar en términos del proceso de polimerización del sistema de trabajo.



**Figura 6. Termograma del sistema S-DVB-BP (S-0.7%-2%)**

### 4.1 PRIMERA HIPÓTESIS

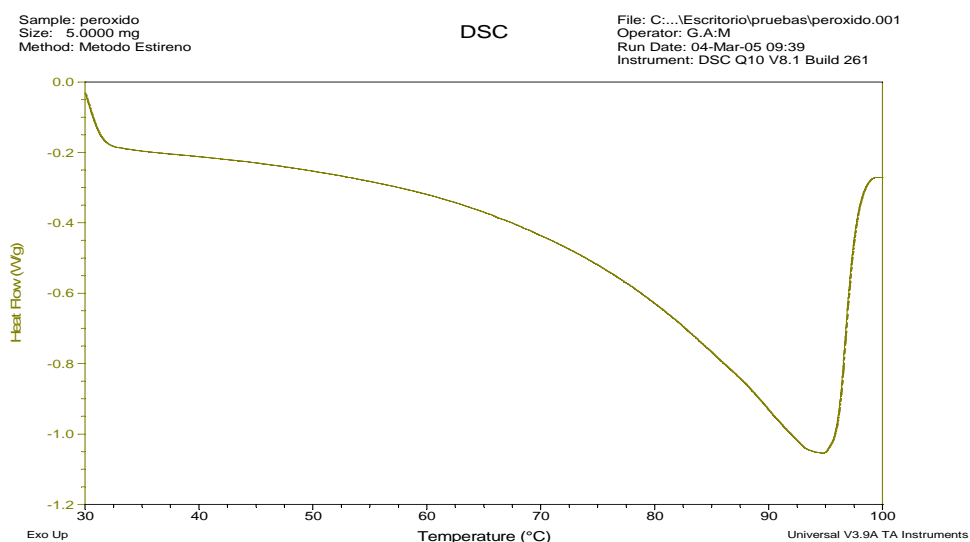
Basados en el comportamiento observado en los termogramas se formuló la siguiente hipótesis: cada uno de los picos observados estaría asociado a un proceso reactivo de iniciación o de polimerización así: el pico endotérmico se atribuyó a la descomposición térmica del iniciador en radicales libres; el primer pico exotérmico se atribuyó al proceso de Iniciación-polimerización del estireno

entrecruzado con DVB o a la polimerización del estireno; el segundo pico exotérmico se atribuyó a la polimerización térmica pura del DVB.

En la búsqueda de respuestas al comportamiento manifestado por el sistema en estudio, e intentando esclarecer las hipótesis lanzadas, se realizaron los termogramas del sistema, incluyendo cada componente por separado para observar su efecto independiente.

#### 4.1.1 Termograma Del Peroxido De Benzoilo (Iniciador).

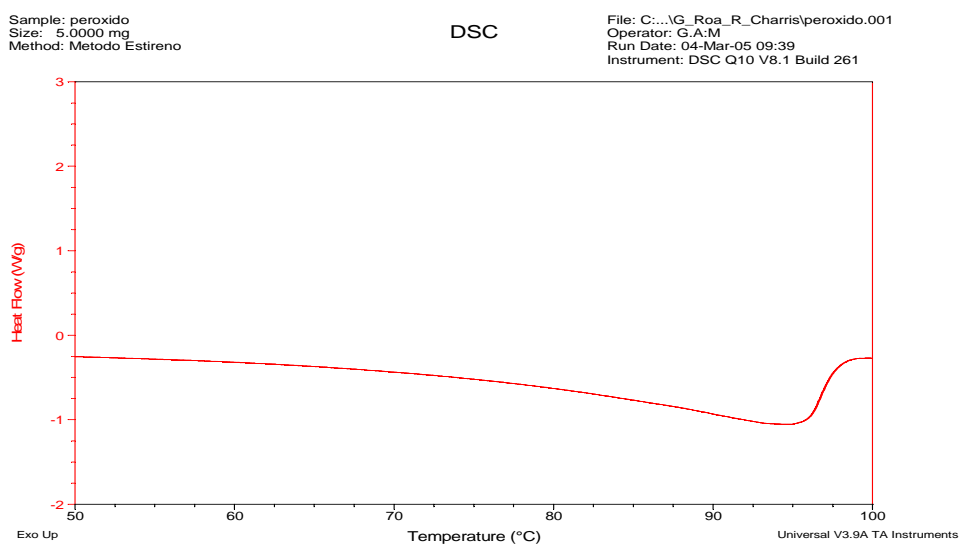
Como se observa, la figura 7. muestra un pico endotérmico localizado en la misma franja de temperaturas expuesta en el sistema S-DVB-BP.



**Figura 7. Termograma de Peroxido de Benzoilo .**

Los picos endotérmicos en los termogramas están, generalmente, asociados a cambios de estado de los materiales (evaporación, fusión), tanto como a reacciones de descomposición. Se efectuaron pruebas adicionales dirigidas a precisar que se trataba de la descomposición característica de los iniciadores de reacciones. Las pruebas consistieron en correr una muestra de iniciador puro,

retírala, posteriormente dejarlo enfriar y correrlo nuevamente, asumiendo que, en caso de presentarse una descomposición en sus radicales libres por el aumento de la temperatura, el segundo termograma debería presentar características similares debido a la reversibilidad del proceso, como eventualmente sucedió. La figura 7 presenta el termograma de la primera corrida y la figura 8 el de la segunda corrida.



**Figura 8. Termograma de Peroxido de Benzoilo corrida 2.**

#### 4.1.2 Termograma De Estireno Con Peroxido De Benzoilo Prepolimerizado.

Se advirtió el pico endotérmico característico del iniciador y un único pico exotérmico con las mismas características en cuanto iniciación, punto de inflexión y finalización que el sistema S-DVB-BP, fenómeno que obedece a la ausencia del agente entrecruzante y su influencia. Lo que nos llevó a “pensar” que estamos ante la reacción de polimerización del estireno.

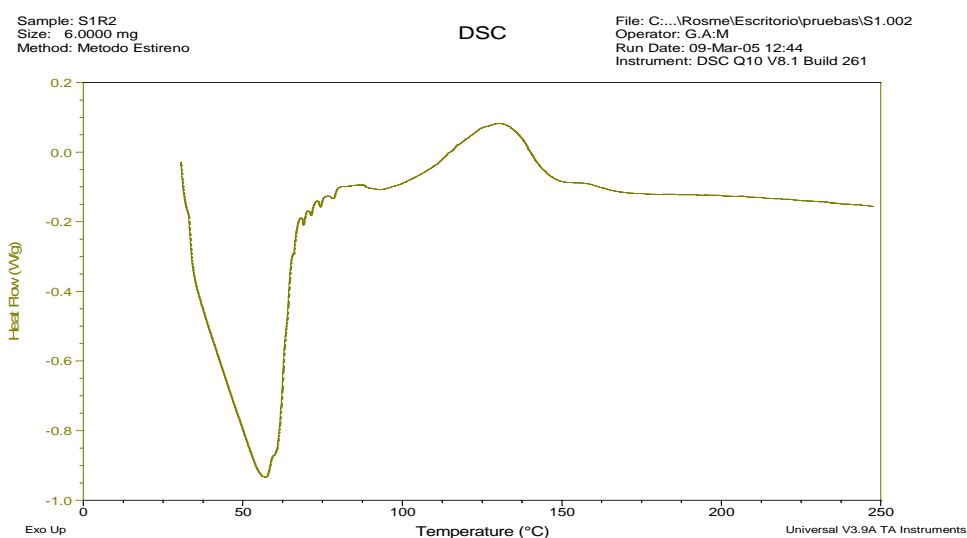
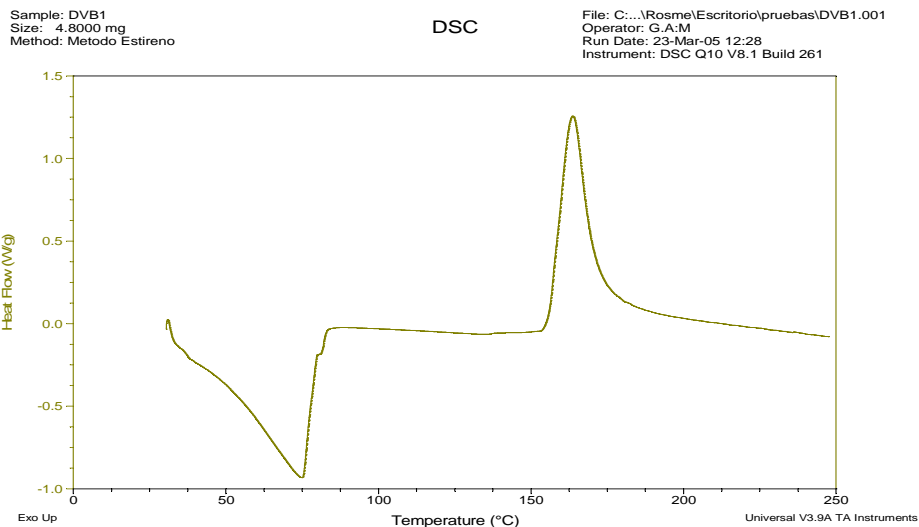


Figura 9. Termograma S-BP (S- 1%).

#### 4.1.3 Termograma De Di-Vinilbenceno Con Iniciador.

Nuevamente se advierte el pico endotérmico asociado al iniciador y un pico exotérmico agudo, el cual partiendo del hecho que solo esta presente el monómero DVB garantizamos que se trata de la polimerización térmica del DVB. Este pico se ubica en la franja 153°C - 180°C, el mismo “lugar térmico” donde se evidencia el hombro en el sistema S-DVB-BP.

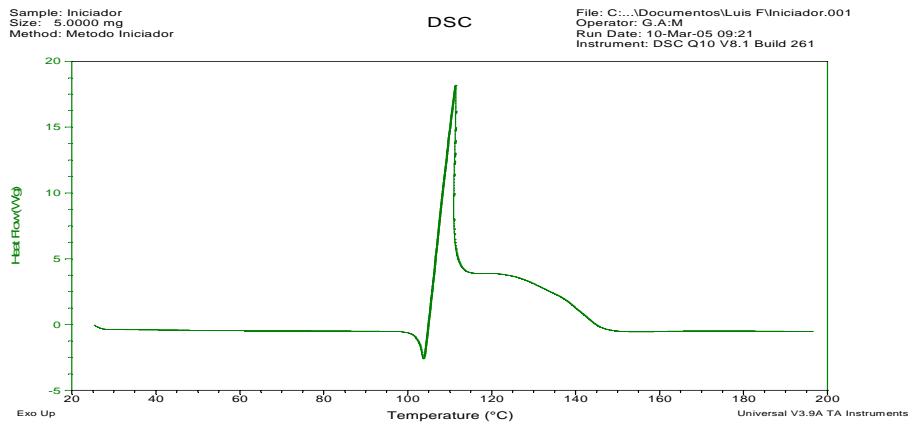


**Figura 10. Termograma DVB-BP(DVB-1%)..**

Intentando demostrar la veracidad de nuestra hipótesis inicial y observando que no existió un patrón para la aparición del pico endotérmico en los termogramas realizados, se abordó un nuevo grupo de pruebas, el cual consistió en correr muestras donde la cantidad de estireno e iniciador permanecieron constantes, mientras se variaba la proporción de DVB. Ninguna de estas pruebas exhibió el pico endotérmico, por lo que, nuevamente, se efectuó una prueba de iniciador solo (Figura 11); en dicha prueba, se observó el proceso de fusión del BP a una temperatura de 103° C. de acuerdo con la literatura<sup>2</sup>.

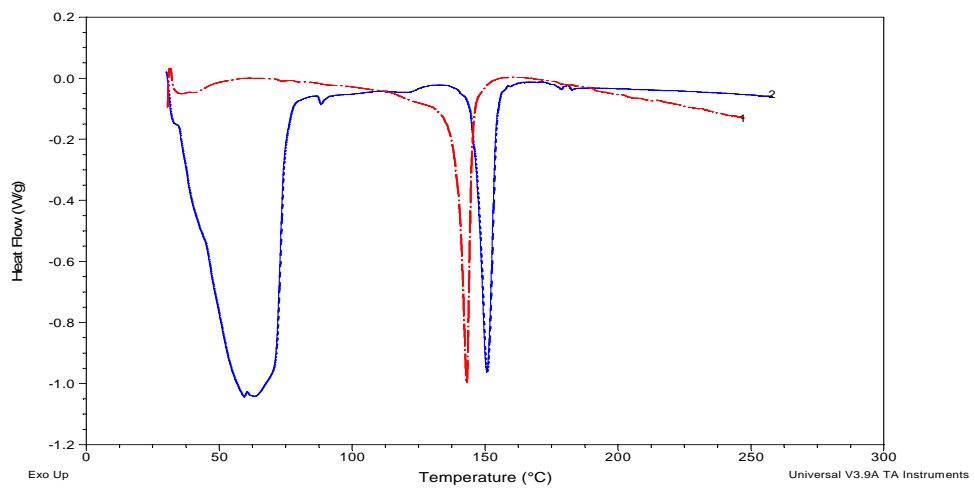
---

<sup>2</sup> MSDS del Peroxido de Benzoilo. Manual Merck.2006.



**Figura 11. Termograma DSC Proceso de Fusión BP**

Un nuevo análisis, mostrado a continuación, descarto la influencia del iniciador en la aparición del pico endotérmico, hecho que anula la hipótesis hasta ahora defendida.



**Figura 12. Termogramas DSC de Estireno sin BP.**

En la Figura 12 se presentan dos termogramas correspondientes al estireno sin BP, en ambos casos se advierte el proceso de ebullición del estireno alrededor de los

145° C. de acuerdo con la literatura<sup>3</sup>. El termograma de color azul presenta, además, el pico endotérmico, hasta aquí, asociado al iniciador. Por lo que, se adoptó la idea de “no considerar el pico endotérmico como un proceso reactivo inherente a los componentes del sistema”.

## **4.2 SEGUNDA HIPOTESIS**

Partiendo del hecho de que, en adelante, el pico endotérmico no será tenido en cuenta para este análisis, formulamos una nueva hipótesis dirigida a la explicación de los picos exotérmicos.

### *Segunda Hipótesis:*

Durante el proceso de polimerización de estireno entrecruzado con divinilbenceno intervienen varios procesos reactivos de manera simultánea, predominando las iniciaciones de tipo radicalario. Es así que podemos atribuir, la aparición de un primer pico exotérmico, al proceso de iniciación-polimerización catalizada térmicamente del estireno entrecruzado con DVB, mientras el segundo pico exotérmico, se atribuye al proceso de polimerización térmica autoiniciada del estireno remanente.

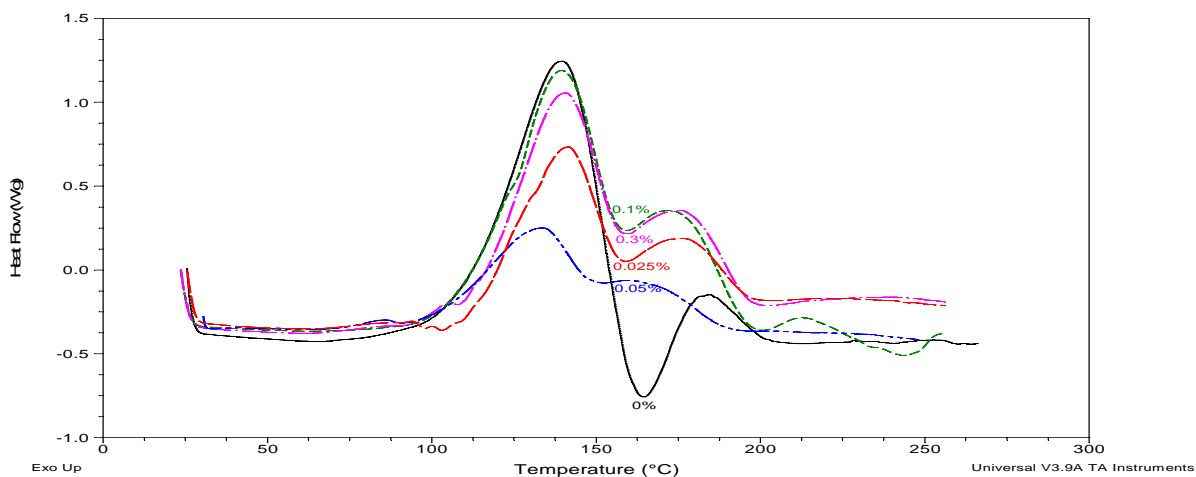
### **4.2.1 Discusión Sobre El Primer Pico Exotérmico.**

El primer proceso reactivo observado, que se manifiesta como un notorio pico exotérmico, inicia a temperaturas cercanas a 90°C lo cual coincide con el inicio de la descomposición térmica del BP de acuerdo con Xavier Ramiz (Tesis Doctoral. 1993). Cuando se forman los primeros radicales libres del BP, estos reaccionan instantáneamente con las instauraciones (liberando energía) y, a partir de aquí, se inicia la polimerización, creciendo el entrecruzamiento. Este hecho predomina en el

---

<sup>3</sup> MSDS del Estireno. Manual Merck.2006.

sistema agotando la mayor parte de los reactivos. Lo antes mencionado confirma la primera parte de la segunda hipótesis. Ver Figura 13.



**Figura 13. Termogramas DSC para el curado de estireno con 1% de BP y diferentes concentraciones de DVB.**

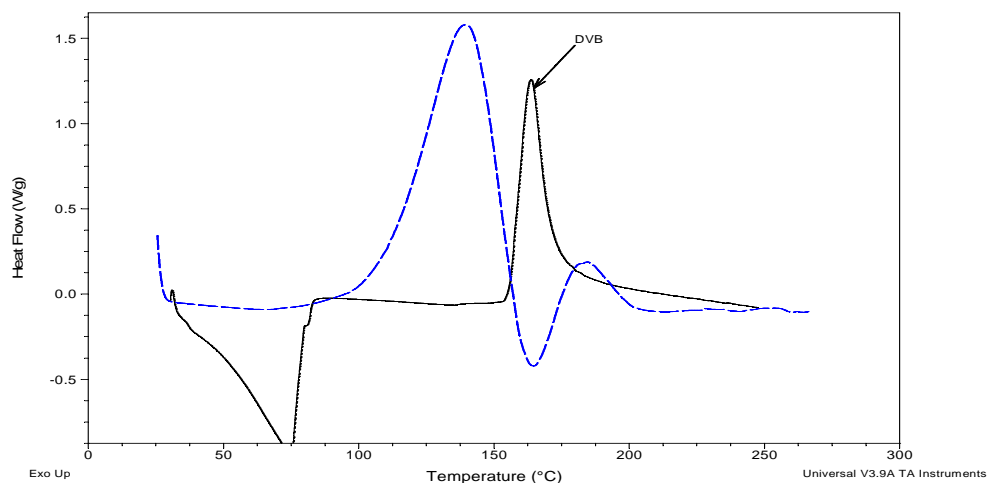
#### 4.2.2 Discusión Sobre El Segundo Pico Exotérmico

Este pico es atribuido a la polimerización autoiniciada del estireno remanente. Como fue reportado por Xavier Ramiz en su tesis Doctoral<sup>4</sup>, las trazas de estireno quedan atrapadas dentro del retículo tridimensional para reaccionar posteriormente. Esta reacción se presenta entre los 150 °C - 250 °C, mostrando una menor velocidad que la exhibida en la polimerización por descomposición térmica. Por lo tanto, es lógico pensar que, probablemente, a temperaturas superiores a unos 150 °C, si el curado no ha finalizado, siempre existirá polimerización térmica, tanto si esta se evidencia como un pico exotérmico o no. La polimerización térmica puede quedar enmascarada por una eventual homopolimerización térmica del DVB. La influencia del DVB en el proceso se detalla en la siguiente sección.

<sup>4</sup> ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE SISTEMAS QUIMICOS DE INICIACION DEL CURADO DE RESINAS DE POLIESTER INSATURADO. Tesis Doctoral.

### 4.2.3 Influencia Del DVB.

El efecto del DVB es claramente visible en la Figura 13, en donde, cuanto menos DVB hay presente en el medio de reacción mas clara se hace la división de los picos exotérmicos, tornándose mas limpio el segundo pico. Este fenómeno obedece a que la presencia de DVB dentro de la reacción se refleja directamente en el entrecruzamiento, por tanto, un aumento en la cantidad de este produce un mayor entrecruzamiento y una menor cantidad de estireno quedara remanente. Gráficamente podemos pensar que lo que se observa como la unión de los picos en la figura 14. es la manifestación de la suma energética del entrecruzamiento, la homopolimerización del estireno y la posible homopolimerización del DVB si hay remanentes. Ver figura 14



**Figura 14. Termograma DSC para el curado de Estireno sin DVB y Homopolimerización Térmica del DVB**

La Figura 14. muestra los dos picos exotérmicos del poliestireno en su respectivo lugar térmico (obtenidos del termograma de polimerización de estireno sin DVB) y entre estos se observa el pico exotérmico de la homopolimerización de DVB.

#### 4.2.4 Transición Vítrea. T<sub>g</sub>.

Una vez identificamos que sucede en las reacciones individuales, procedimos a determinar si el polímero obtenido en el sistema S-DVB-BP se trata de poliestireno entrecruzado con divinil benceno o una mezcla constituida por homopolímero de estireno - homopolímero de DVB. Para clarificar esto, apelamos a la transición vítrea, propiedad que se manifiesta en los *polímeros amorfos*; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido. La temperatura de transición vítrea es aquella en la cual ocurre un cambio en la movilidad de las cadenas poliméricas, de tal forma que, por debajo de ésta, el polímero se presenta como un sólido duro y rígido mientras que por encima, es blando y maleable. En el caso de los polímeros entrecruzados, los agentes entrecruzantes actúan como anclas para las cadenas poliméricas, impidiendo su movilidad; es por esta razón que el sistema de estudio no debería evidenciar esta propiedad.

Se realizaron pruebas en el DSC para los sistemas S-BP y S-DVB-BP cuyos resultados corroboran lo arriba expuesto, es decir, el sistema S-BP presentó transición vítrea T<sub>g</sub> 104°C (figura 15) de acuerdo a lo hallado en la literatura<sup>5</sup>, mientras el sistema S-DVB-BP no presentó T<sub>g</sub> (figuran 16). Los termogramas son presentados a continuación.

Termograma T<sub>g</sub> poliestireno obtenido a partir de estireno-iniciador

---

<sup>5</sup> INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN LA POLIMERIZACION RADICAL DE MONOMEROS ACRLICOS Y METACRILICOS DERIVADOS DEL 2-AminoEtanol. Tesis Doctoral.

Sample: Estireno+InicTV  
Size: 2.6000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: J:\Proyecto\estireno.003  
Operator: G.A.M  
Run Date: 18-Mar-05 10:57  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

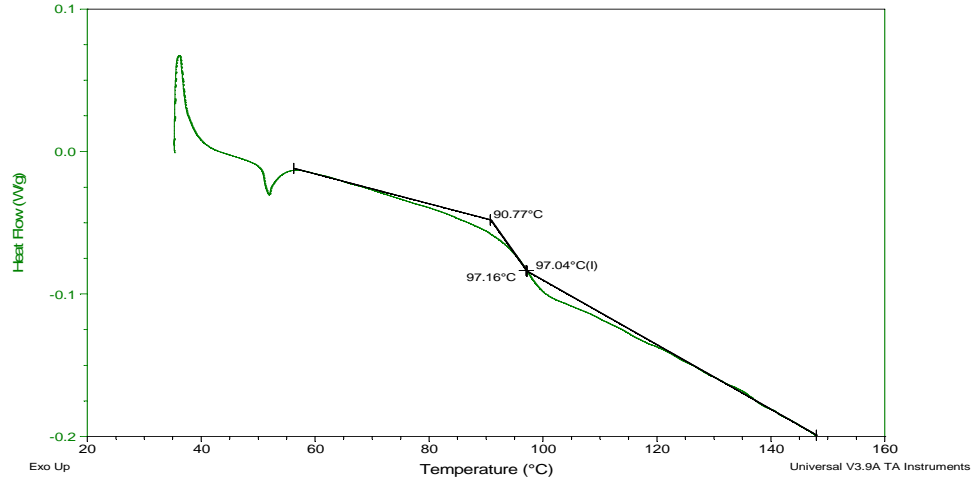


Figura 15. Termograma DSC transicion vitrea S-BP.

### Termograma Tg estireno entrecruzado

Sample: PS\_TV1  
Size: 1.8000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...proyecto\pruebas\PS\_TV1.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 13-Mar-05 11:50  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

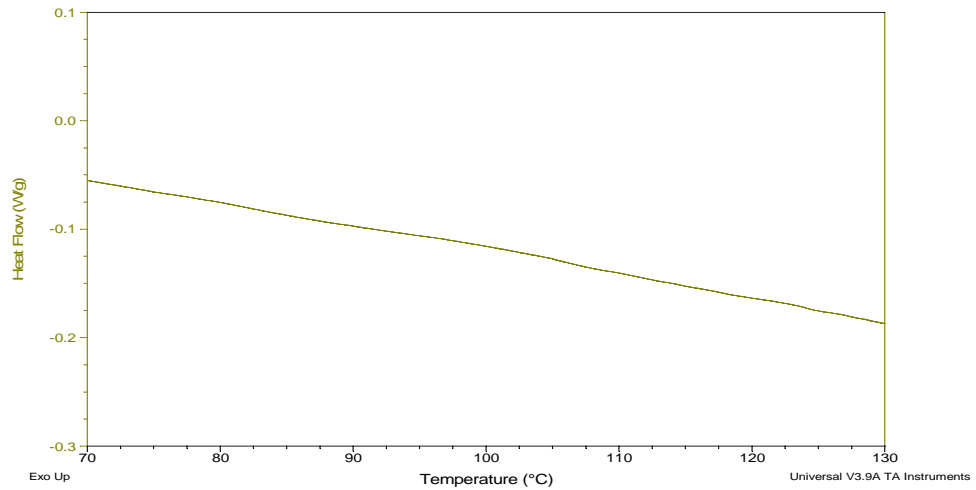


Figura 16. Termograma DSC transicion vitrea S-DVB-BP.

Adicionalmente se realizaron termogramas de transición vítrea para cada una de las mezclas presentadas en la segunda hipótesis (anexo A).

## 5. CONCLUSIONES

1. Se descarto la influencia del iniciador en la aparición de los picos endotérmicos observado en algunos termogramas.
2. En la polimerización de estireno entrecruzado con DVB se presentan varios procesos reactivos de iniciación-polimerización diferentes de manera simultánea.
3. Se identifico el primer pico exotérmico como el proceso de iniciación-polimerización catalizada térmicamente del estireno entrecruzado con DVB.
4. Se identificó el segundo pico exotérmico como el proceso de homopolimerización térmica autoiniciada del estireno remanente.
5. El segundo pico exotérmico u homopolimerización del estireno puede verse enmascarado por el pico de entrecruzamiento en la presencia de suficiente iniciador y agente entrecruzante.
6. El segundo pico exotérmico presenta cinética mas débil debido a que quedan solo trazas de estireno por polimerizar y existe agotamiento del iniciador.
7. Se comprobó, mediante pruebas de transición vítrea, que el producto obtenido se trata de poliestireno entrecruzado con DVB.
8. Se sentaron las bases experimentales para el posterior análisis que genere el modelo cinético del sistema.

## 6. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar ensayos con otro iniciador de la misma naturaleza, observar efectos y corroborar su influencia dentro del proceso.
2. Se recomienda realizar pruebas de resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la composición y estructura de polímero obtenido.
3. Diseñar un experimento que incluya el tiempo de polimerización tanto como el tiempo que transcurre desde la preparación de la muestra hasta que se introduce al DSC para descartar o incluir los efectos de estas variables sobre el resultado de los termogramas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

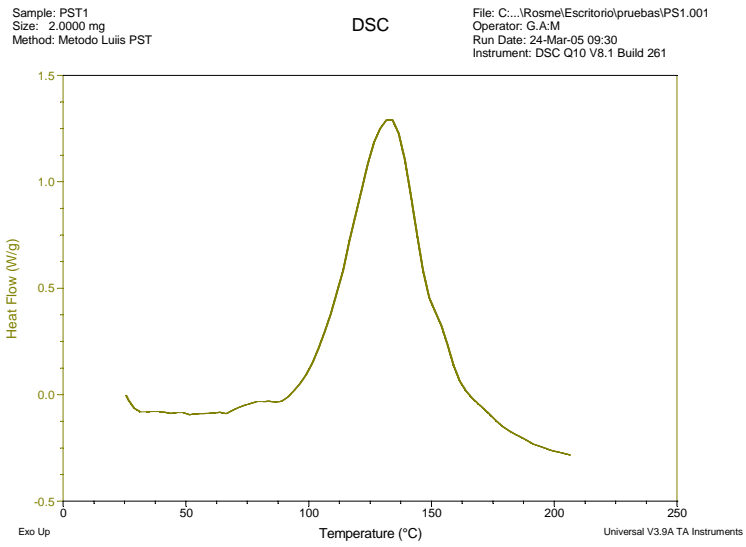
1. DELGADO TAJADURA, Jacinto J., INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN LA POLIMERIZACION RADICAL DE MONOMEROS ACRILICOS Y METACRILICOS DERIVADOS DEL 2-AminoEtanol. Tesis Doctoral. Universidad de Burgos. 2002.
2. DUARTE L., Diana M.; VALDIVIESO G., Maria L. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO. Escuela de Ingenieria Quimica. Universidad Industrial de Santander. 2004.
3. FOGLER, Scott. Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Education. 3ª Edicion. Mexico. 2001.
4. MARTINEZ M., María A.; RAMIREZ L., Helena P. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE REDES INTERPENETRADAS DE POLIMEROS SIMULTANEAMENTE FORMADAS (SIN) A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILAL MODIFICADO Y ESTIRENO. Escuela de Ingenieria Quimica. Universidad Industrial de Santander. 2005.
5. MONTGOMERY, Douglas. Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley. Segunda edición. México. 2004
6. MSDS del DivinilBenceno. Manual Merck.2006.
7. MSDS del Estireno. Manual Merck.2006.
8. MSDS del Peroxido de Benzoilo. Manual Merck.2006.

9. RODRIGUES, J. M., et al. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil – based polyurethane. *Thermochimica acta*.429 (2005)31 -36.
10. SHANE PARNELL, K. Min. Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer*. 46(2005) 3649 – 3660.
11. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH – Wiley. Sixth Edition. 1998.
12. VIVALDO-LIMA, Eduardo; WOOD, Philip; HAMIELEC, Archie; PENLIDIS, Alexander. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36, 2081–2094 (1998). Kinetic Model-Based Experimental Design of the Polymerization conditions in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene.
13. XAVIER RAMIZ, Juan. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE SISTEMAS QUIMICOS DE INICIACION DEL CURADO DE RESINAS DE POLIESTER INSATURADO. Tesis Doctoral. Escuela Tecnica Superior de Ingenierias Industriales de Barcelona. Universidad Politecnica de Cataluña. 1993.

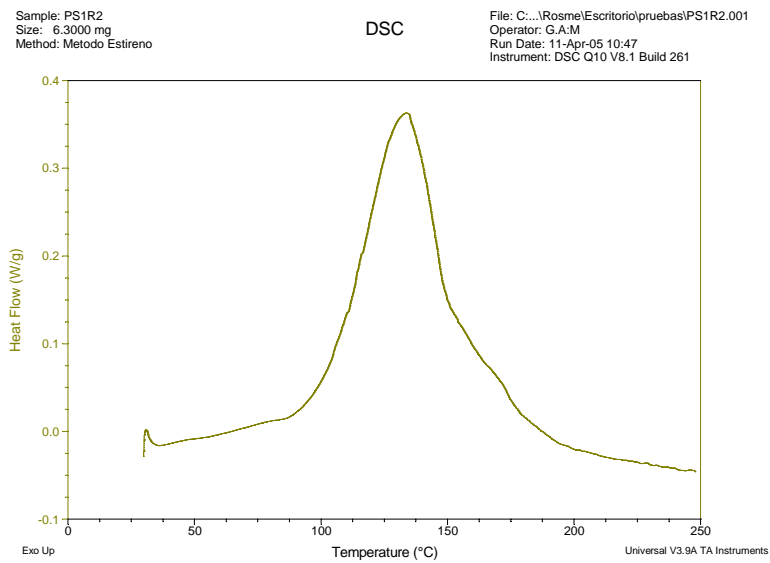
# **ANEXOS**

## ANEXO A. Termogramas DSC

PS1



PS1\_R2

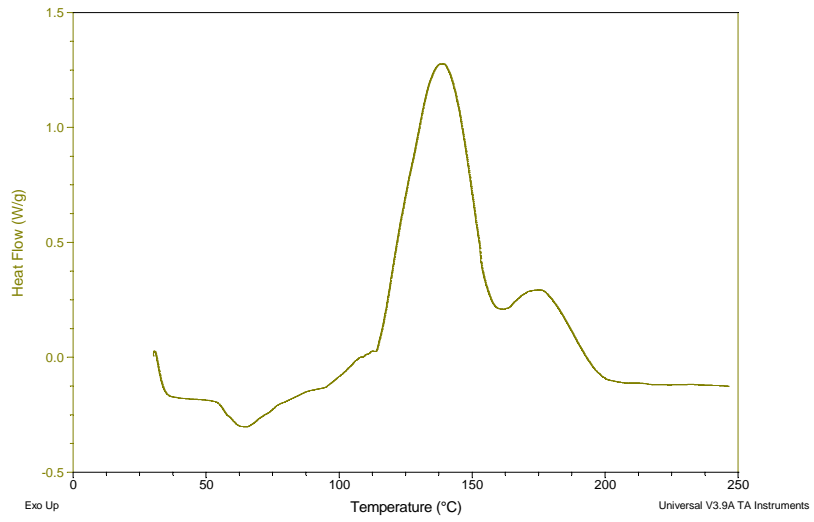


# PS1\_10

Sample: PS1\_10  
Size: 6.6000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...\Escritorio\pruebas\PS1\_10.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 07-Mar-05 15:26  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

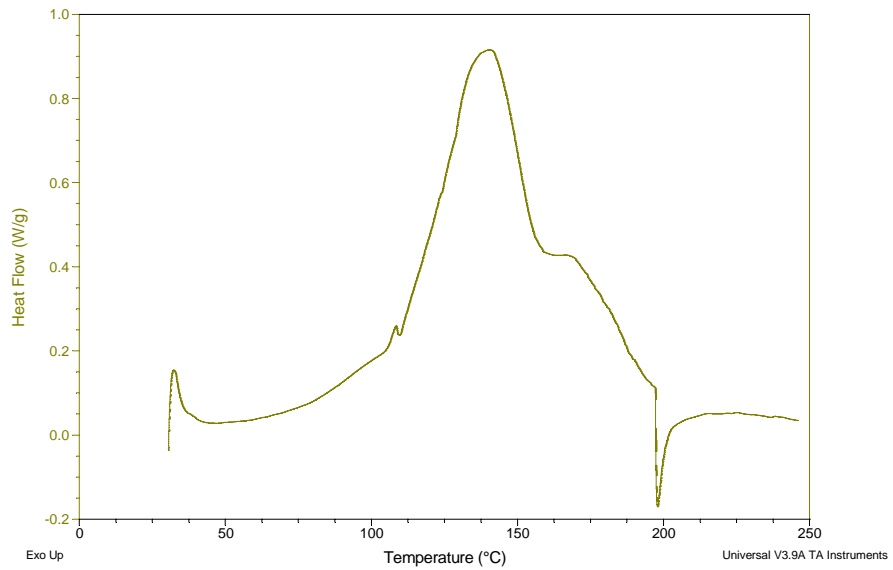


# PS1R2\_10

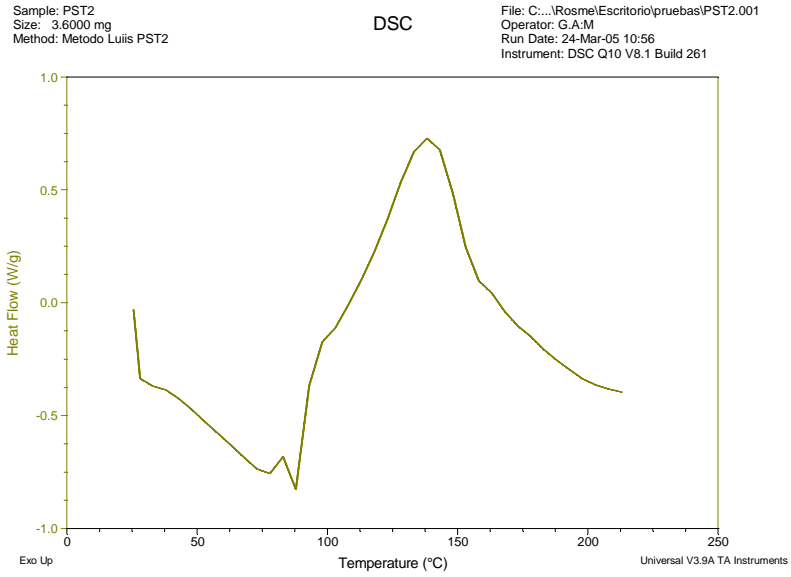
Sample: PS1R2\_10  
Size: 3.4000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

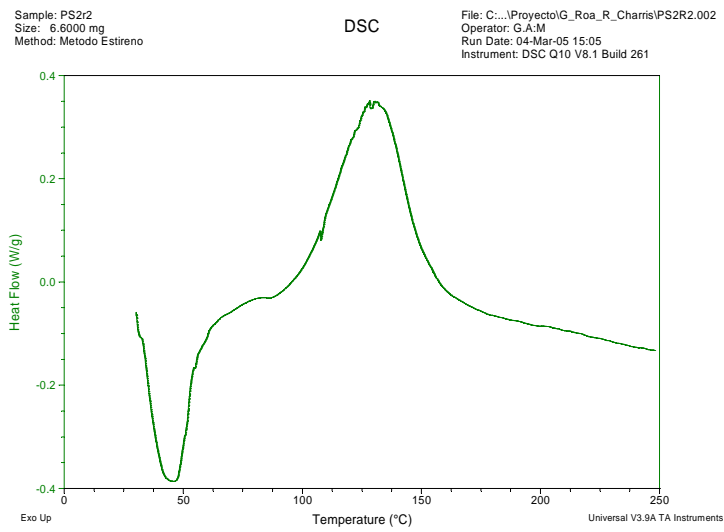
File: C:\...\Escritorio\pruebas\PS1R2\_10.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 04-Mar-05 17:03  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## PS2



## PS2R2

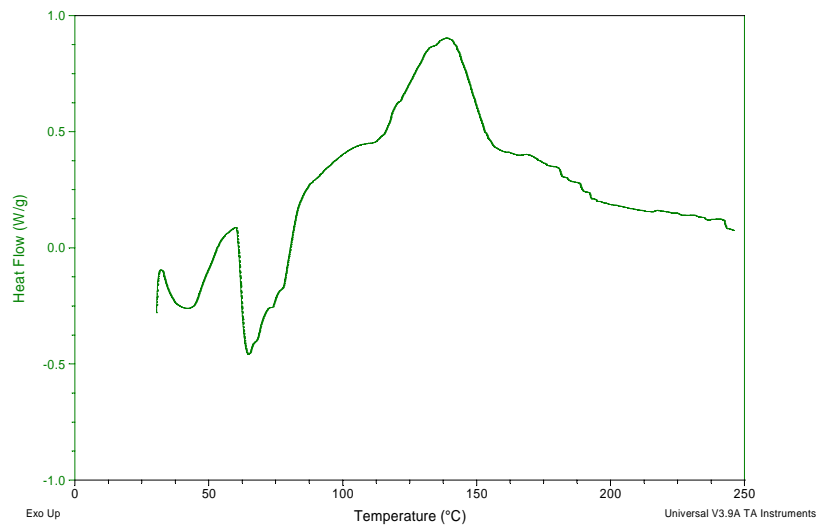


PS2\_10

Sample: PS2\_10  
Size: 2.0000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\G\_Roa\_R\_Charris\PS2\_10.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 07-Mar-05 16:16  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

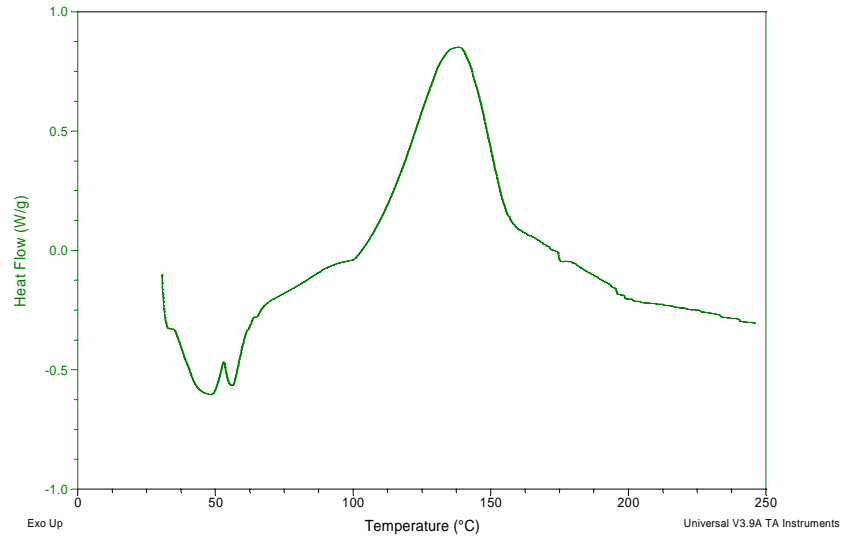


PS2R2\_10

Sample: PS2r2\_10  
Size: 3.6000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...\G\_Roa\_R\_Charris\PS2R2\_10.003  
Operator: G.A.M  
Run Date: 04-Mar-05 16:15  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

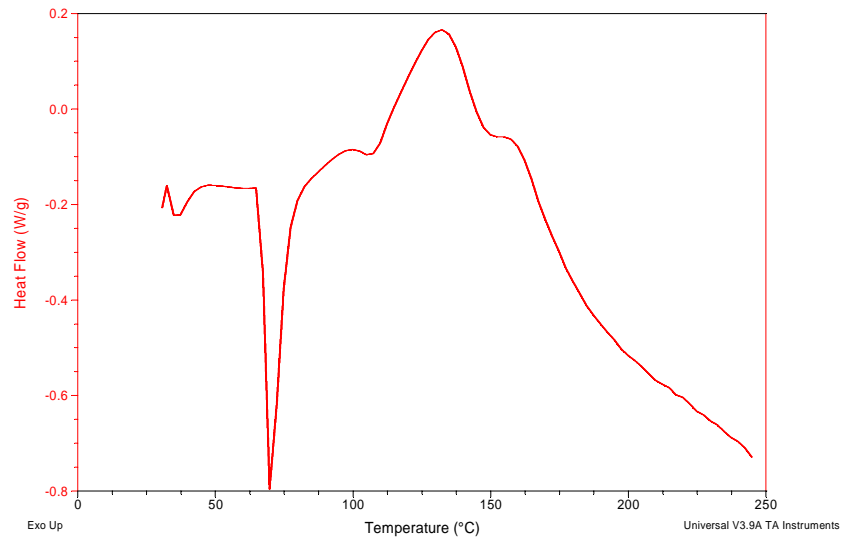


PS3

Sample: PS3  
Size: 1.8000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...\Proyecto\G\_Roa\_R\_Charris\PS3.002  
Operator: G.A.M  
Run Date: 05-Mar-05 13:20  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

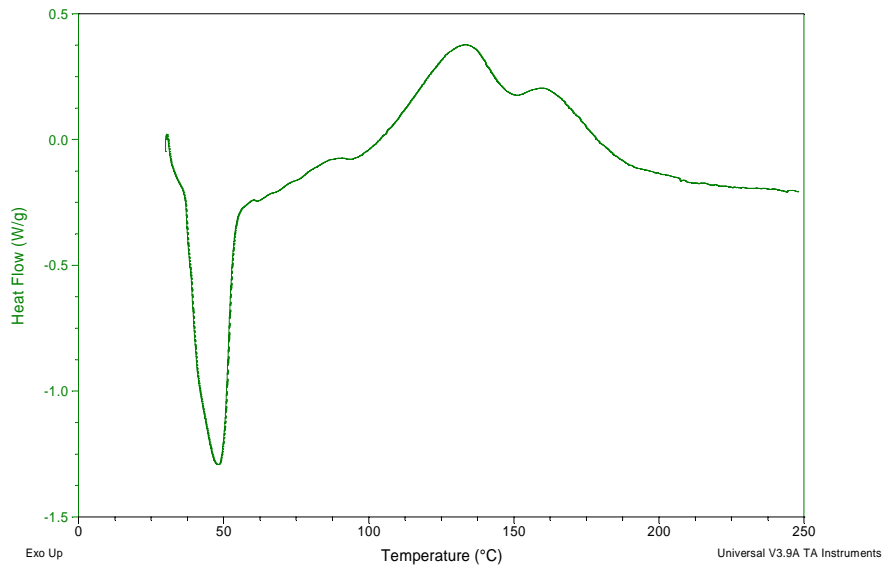


PS3R2

Sample: PS3\_R2  
Size: 3.4000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...\Proyecto\G\_Roa\_R\_Charris\PS3R2.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 07-Mar-05 08:59  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

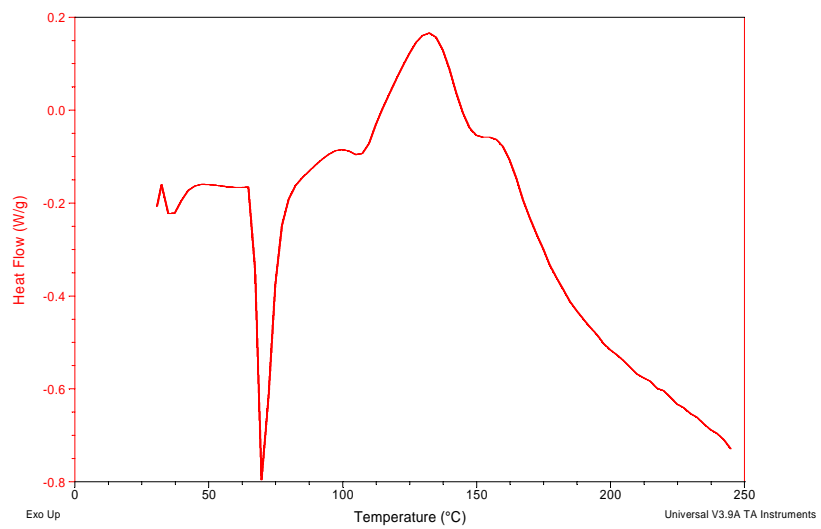


PS3\_10

Sample: PS3  
Size: 1.8000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...\Proyecto\G\_Roa\_R\_Charris\PS310.002  
Operator: G.A:M  
Run Date: 05-Mar-05 13:20  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

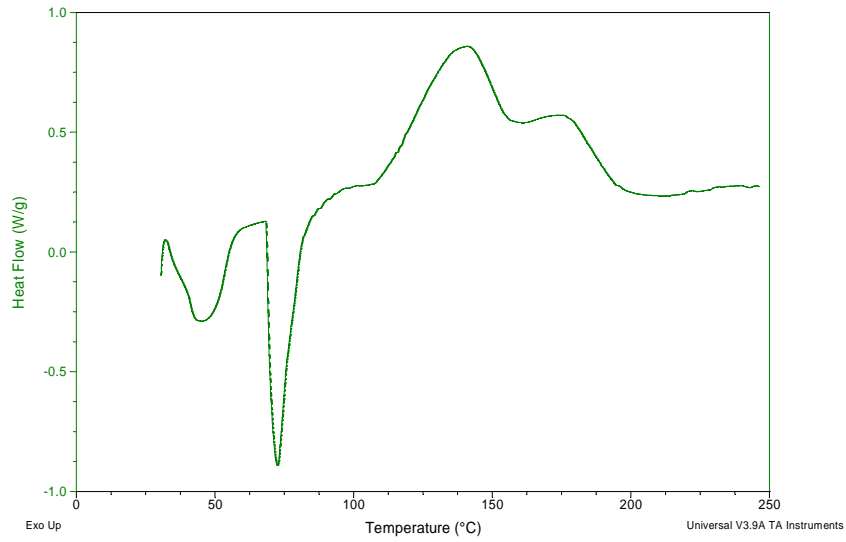


# PS3R2\_10

Sample: PS3\_10°R2  
Size: 3.6000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...G\_Roa\_R\_Charris\PS310°R2.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 07-Mar-05 11:22  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

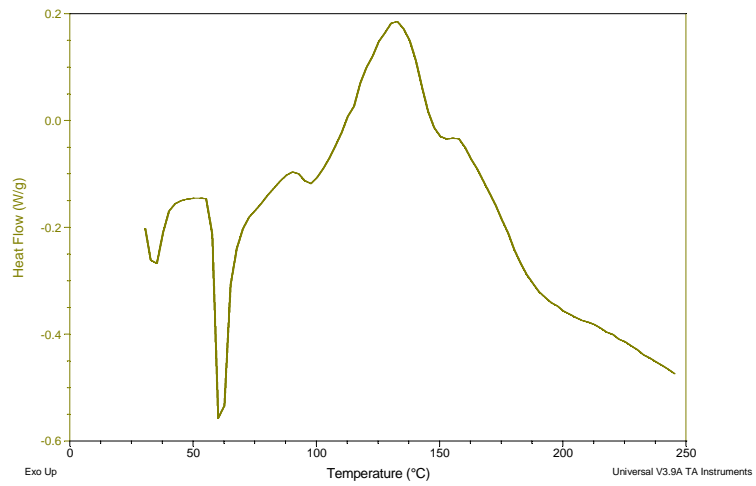


# PS4

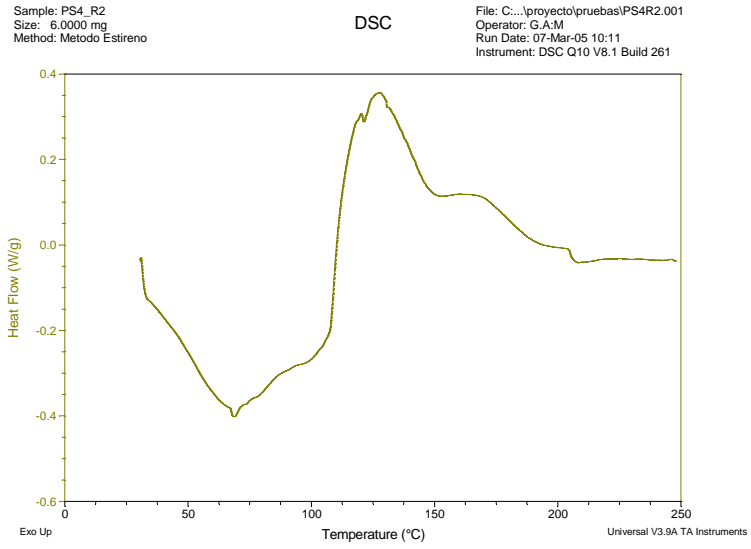
Sample: PS4  
Size: 3.1000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

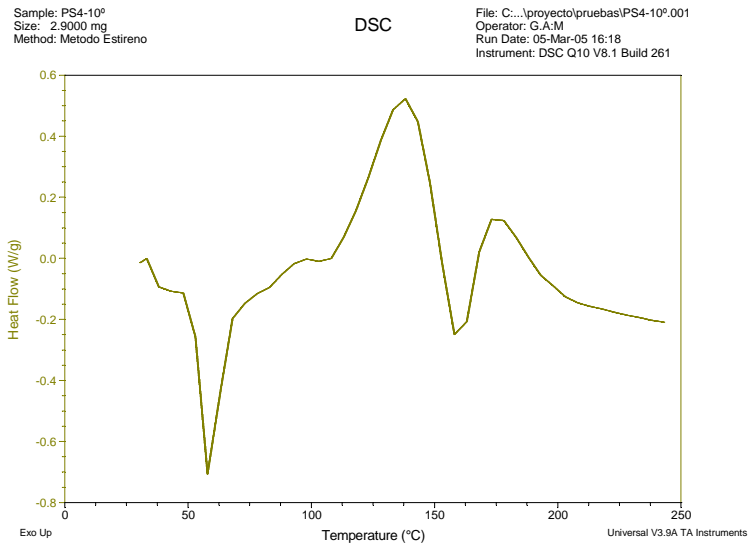
File: C:\...proyecto\pruebas\PS4.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 05-Mar-05 15:03  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



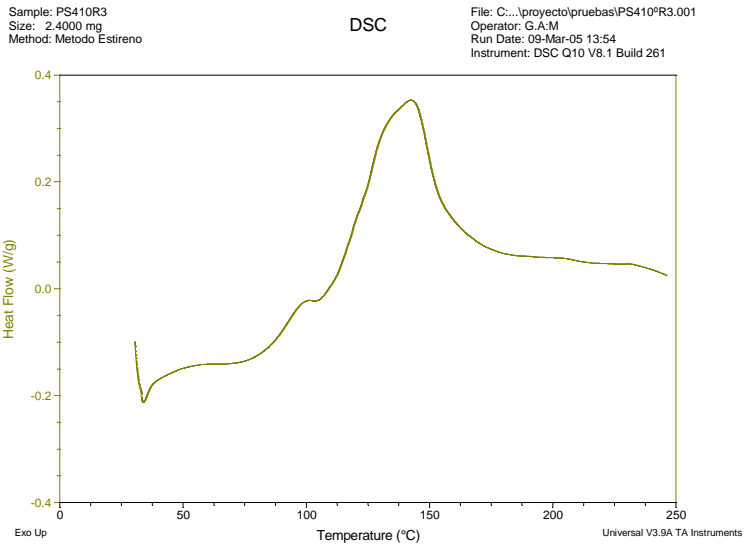
## PS4R2



## PS4\_10

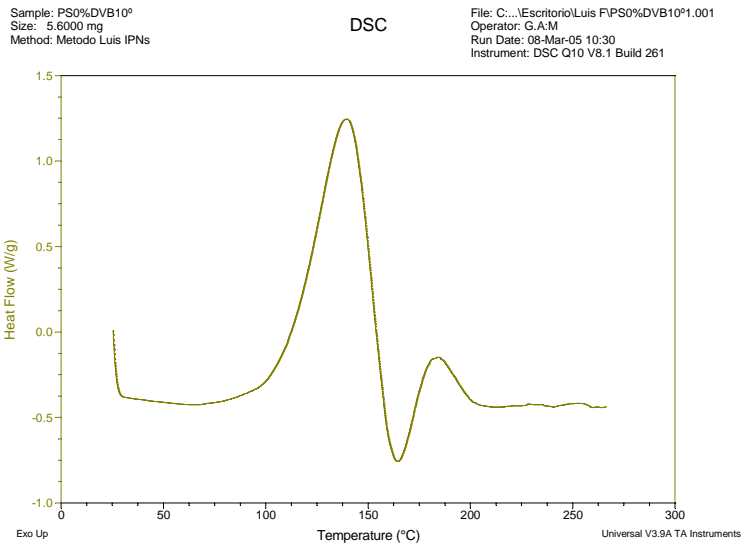


## PS4R2\_10



**PRUEBAS 2.** Variando de la cantidad de DVB dentro de un seno de S y PB constantes

**0% de DVB. 1<sup>ra</sup> corrida**

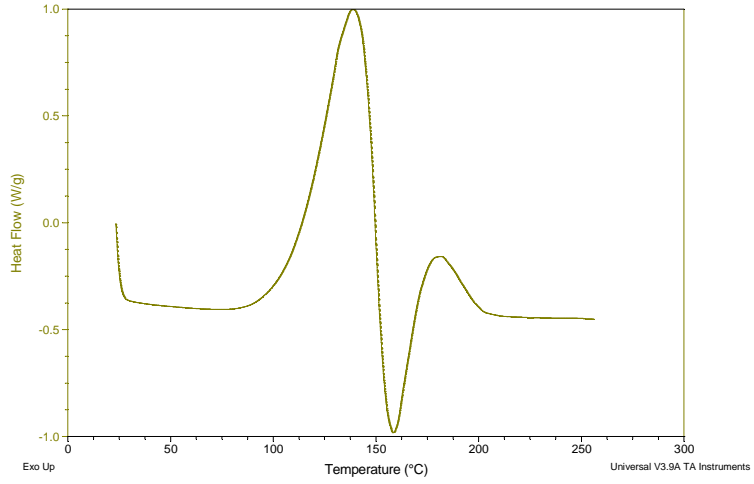


**2<sup>da</sup> corrida**

Sample: PS01%DVB10<sup>o</sup>  
Size: 6.9000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...Escritorio\Luis F\PS0%DVB10\*2.002  
Operator: G.A.M  
Run Date: 12-Mar-05 15:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

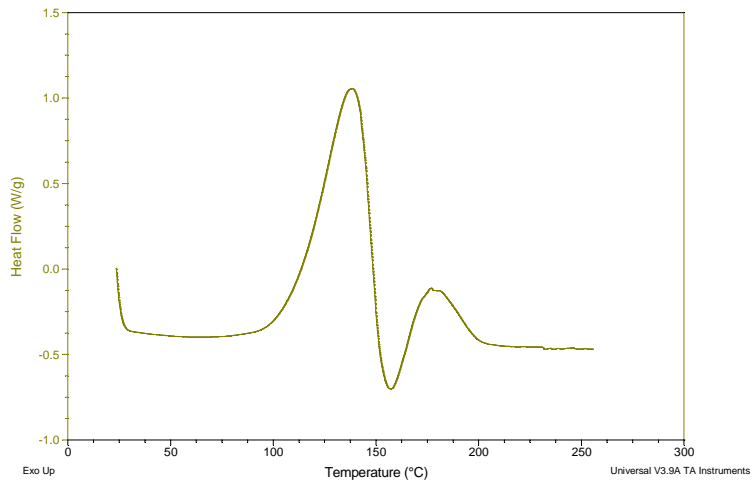


3<sup>ra</sup> corrida

Sample: PS03%DVB10<sup>o</sup>  
Size: 7.6000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...Escritorio\Luis F\PS0%DVB10\*3.002  
Operator: G.A.M  
Run Date: 12-Mar-05 13:40  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

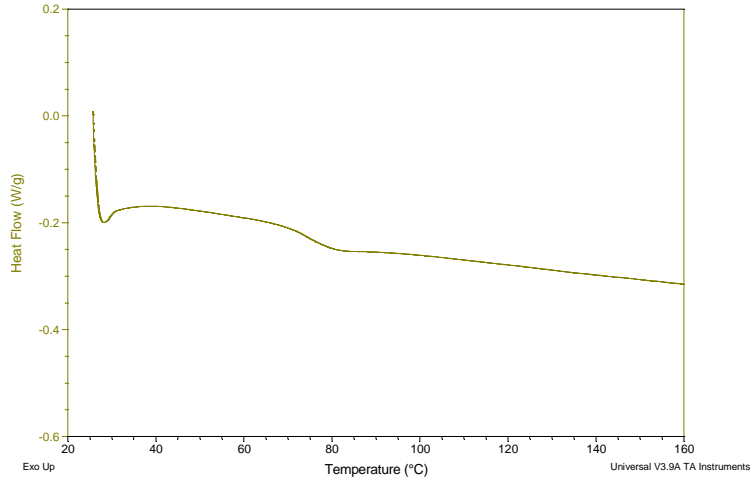


Prueba de descomposición a estas condiciones

Sample: PS0%DVB10<sup>0</sup>des  
Size: 5.6000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs

DSC

File: C:\Luis\FPS0%DVB10<sup>0</sup>des.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 08-Mar-05 11:21  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

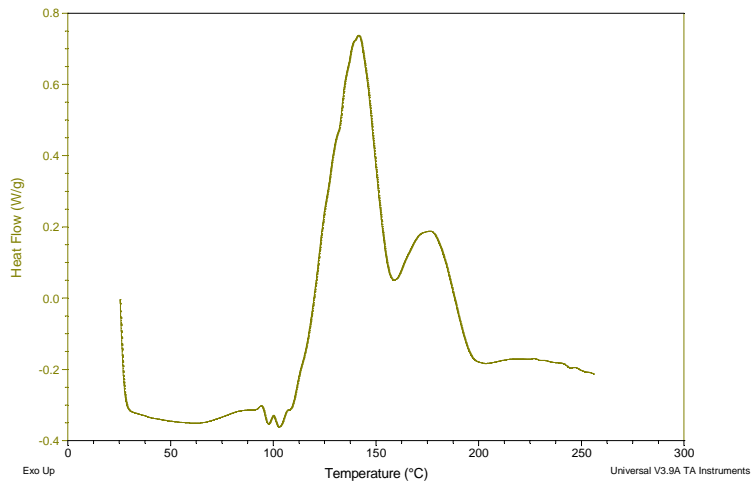


### 0.025% DVB

Sample: PS0025%DVB10<sup>0</sup>  
Size: 7.3000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs

DSC

File: C:\Luis\FPS0025%DVB10<sup>0</sup>.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 08-Mar-05 12:09  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

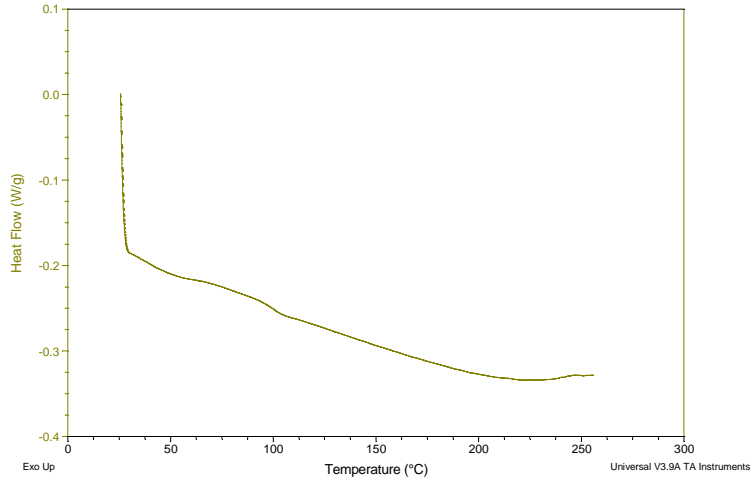


Prueba de descomposición en estas condiciones

Sample: PS0025%DVB10<sup>des</sup>  
Size: 7.3000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs

DSC

File: C:\Luis\FPS0025%DVB10<sup>des</sup>.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 08-Mar-05 12:54  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

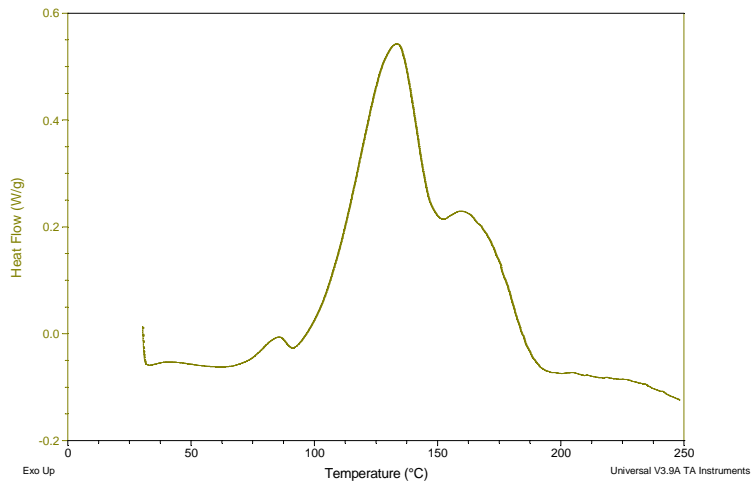


### 0.05% de DVB

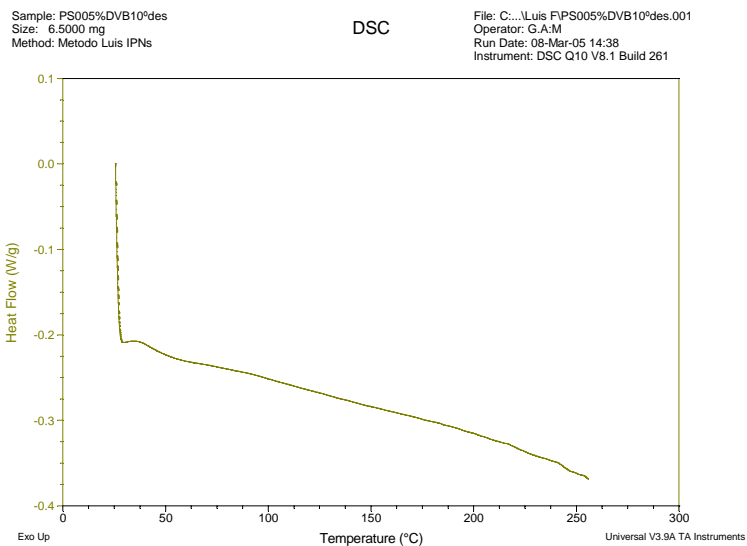
Sample: PS005DVB  
Size: 4.1000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs

DSC

File: C:\Escritorio\Luis\FPS005DVB.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 07-Mar-05 14:32  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

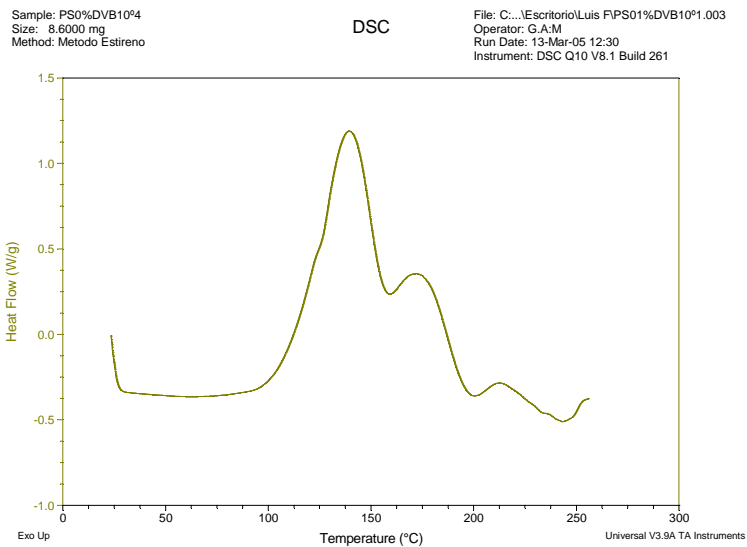


## Pruebas de descomposición en estas condiciones

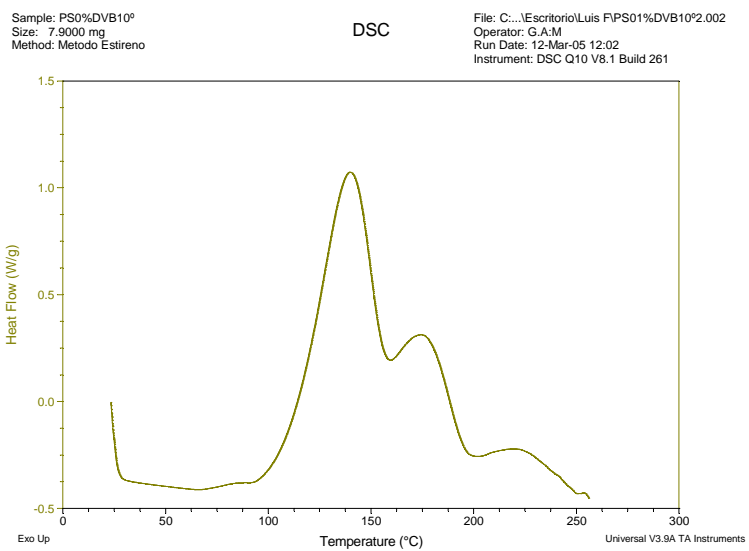


## 0.1% de DVB

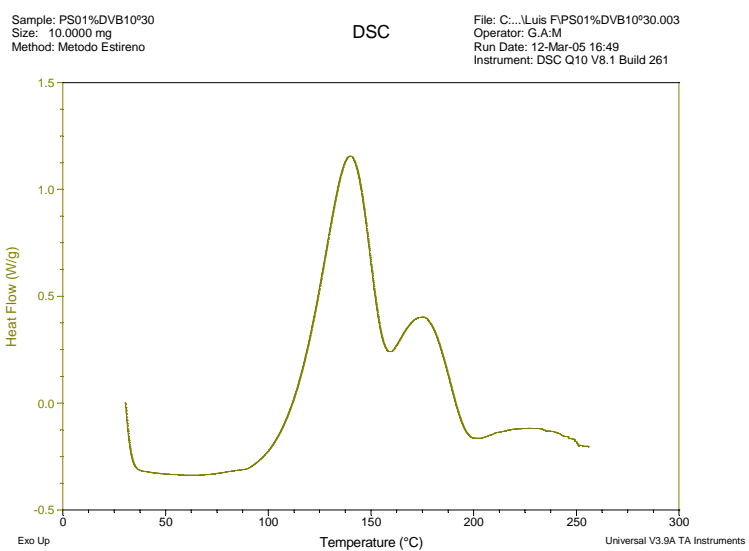
### 1<sup>ra</sup> corrida



## 2<sup>da</sup> corrida



## 3<sup>ra</sup> corrida

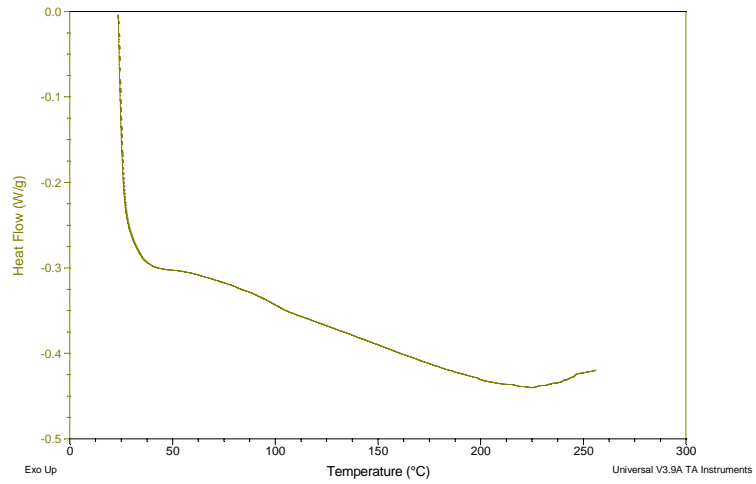


Pruebas de descomposición a estas condiciones

Sample: PS01%DVB10<sup>0</sup>des  
Size: 9.4000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...Luis FPS01%DVB10<sup>0</sup>des.003  
Operator: G.A.M  
Run Date: 13-Mar-05 11:45  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

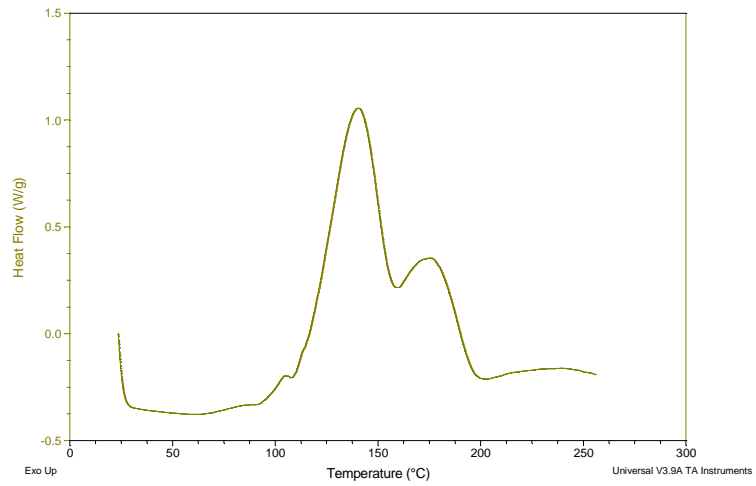


### 0.3% DVB

Sample: PS03%DVB10<sup>0</sup>  
Size: 7.0000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

File: C:\...Escritorio\Luis FPS03%DVB10<sup>0</sup>.003  
Operator: G.A.M  
Run Date: 13-Mar-05 09:25  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

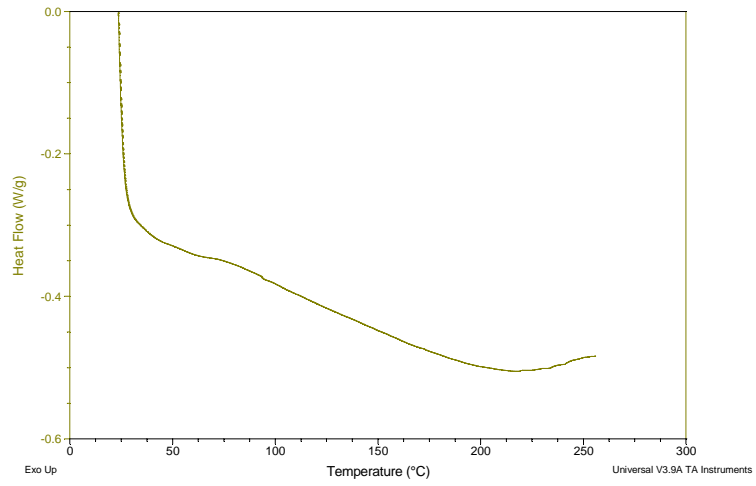


Pruebas de descomposición a estas condiciones

Sample: PS03%DVB10<sup>o</sup>des  
Size: 7.0000 mg  
Method: Metodo Estireno

DSC

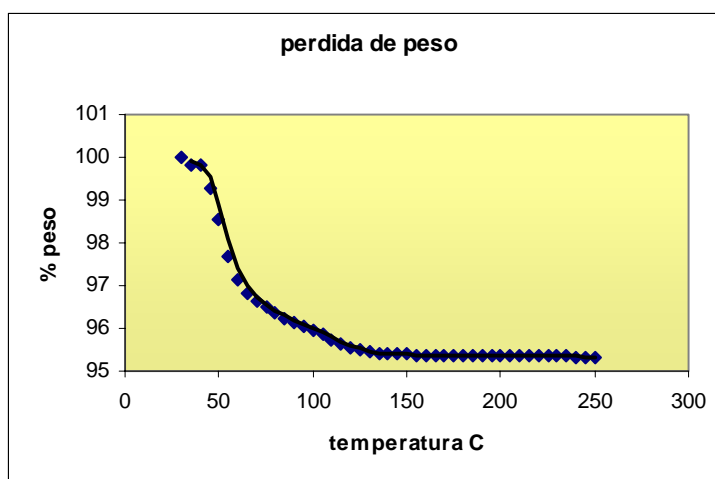
File: C:\...Luis FPS03%DVB10<sup>o</sup>des.003  
Operator: C.A.M  
Run Date: 13-Mar-05 10:09  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## ANEXO B. PRUEBAS DE PÉRDIDAS DE PESO EN EL TGA

○ Sistema S-DVB-I sin prepolimerizar

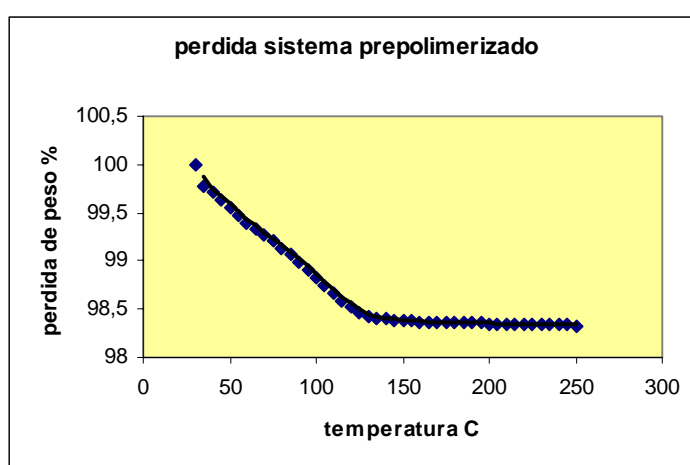
Se observa una pérdida notoria de peso entre 30°C y 135°C aproximadamente, recordamos que el punto de ebullición del estireno es 145°C, se puede suponer entonces que se trata de la evaporación de este reactivo la cual se detiene cuando este se agota debido a la polimerización.



Temperatura	peso				
°C	%				
30	100	80	96,36	140	95,4
35	99,83	85	96,25	145	95,39
40	99,83	90	96,15	150	95,39
45	99,29	95	96,05	155	95,38
50	98,54	100	95,95	160	95,38
55	97,68	105	95,85	165	95,38
60	97,13	110	95,75	170	95,37
65	96,84	115	95,65	175	95,37
70	96,64	120	95,56	180	95,37
75	96,49	125	95,49	185	95,37
		130	95,44	190	95,36
		135	95,41	195	95,36
				200	95,36
				205	95,36
				210	95,36
				215	95,35
				220	95,35
				225	95,35
				230	95,35
				235	95,35
				240	95,34
				245	95,34
				250	95,32

○ *Sistema S-DVB-I prepolimerizado*

Se notaron pérdidas de peso en el mismo intervalo de temperatura expuesto por el sistema sin prepolimerizar, pero en este caso se disminuyó el porcentaje perdido, esto puede ligarse a la cantidad de estireno libre en la muestra.



temperatura	peso
C	%
30	100
35	99,77
40	99,71
45	99,63
50	99,55
55	99,47
60	99,40
65	99,33
70	99,27
75	99,20

80	99,13
85	99,06
90	98,98
95	98,90
100	98,82
105	98,74
110	98,66
115	98,59
120	98,53
125	98,47
130	98,43
135	98,41

140	98,40
145	98,39
150	98,39
155	98,38
160	98,37
165	98,37
170	98,37
175	98,36
180	98,36
185	98,36
190	98,36
195	98,36

200	98,35
205	98,35
210	98,35
215	98,35
220	98,35
225	98,35
230	98,34
235	98,34
240	98,34
245	98,34
250	98,33

## ANEXO C. PREPACION DE MUESTRAS DSC

Antes de correr un experimento en el DSC es necesario preparar la muestra, seleccionar el tipo de capsula que va a ser usada y encapsular la muestra, si es requerido.

### Determinando el tamaño de la muestra

Normalmente, el peso de la muestra oscila en un rango de 5 a 20 miligramos. Si se trata de determinaciones de sustancias puras, se recomienda un tamaño de 1 a 3 mg. La tabla siguiente es una guía sobre como seleccionar el tamaño de las muestras y ratas de calentamiento dependiendo del experimento.

Tipo de Medida	Tamaño de la Muestra (mg)	Rata de Calentamiento (°C/min)
Trancisiones vitreas	10 a 20	10 a 20
Punto de Fusion	2 a 10	5 a 10
Cinetica (Borchardt y Daniels)	5 a 10	5 a 20
Cinetica (ASTM)	2 a 5*	0.5 a 20
Capacidad Calorífica	10 a 70	20**
Pureza	1 a 3	0.5 a 1
Cristalinidad u Oxidación	5 a 10	5 a 10
MDSC	2 a 10	1 a 5

\* Usar muestras pesadas y pequeñas ratas de calentamiento, o muestras livianas con alta ratas de calentamiento.

\*\* Except for Modulated DSC®